

**Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten
aus Leuchtstoffabfällen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Agnieszka Wojtalewicz-Kasprzak
aus Goczałkowice-Zdrój (Polen)

genehmigt von der
Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
19. April 2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1.09.2004 bis 31.10.2006 in der Firma Osram GmbH, Abteilung DMC-SM (Development Materials & Chemicals) in Schwabmünchen angefertigt und der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften der Technischen Universität Clausthal vorgelegt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Gock danke ich besonders herzlich für das Interesse an meiner Arbeit, für das entgegengebrachte Vertrauen und die aufmunternden Worte während der Zeit der Ausarbeitung.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Torsten Fries bedanken, der das Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt hat und es mir ermöglichte, diese Arbeit im Rahmen meines Dienstvertrages zu beenden.

Speziell möchte ich mich bei Herrn Dr. Robert Otto bedanken, der mir in dieser Zeit fachlich und menschlich sehr nahe gestanden hat. Seine stetige Diskussionsbereitschaft und seine nahezu unendliche Geduld haben mir über etliche Hürden hinweggeholfen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek gilt mein Dank für seine Bereitschaft das Korreferat meiner Arbeit zu übernehmen.

Frau Dr.-Ing. Annette Goß danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für die damit verbundene Mühe und viele wertvolle Ratschläge.

Frau Monika Greczmiel danke ich für die langjährige Unterstützung und die motivierenden Diskussionen in freundschaftlicher Atmosphäre.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen, die mich in meiner Zeit in der Firma Osram GmbH begleitet haben. Diese Zeit wird mir immer in sehr guter Erinnerung bleiben.

An meine Eltern, Schwester und Ehemann richtet sich mein spezieller Dank für den Rückhalt, den sie mir immer gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Problem	1
2	Ziel- und Aufgabenstellung	3
3	Kenntnisstand	5
3.1	Chemische Struktur der Leuchtstoffe	5
3.2	Charakterisierung der Leuchtstoffkörnung	7
3.3	Verfahren zur Leuchtstoffverwertung	10
3.4	Separation der Seltenen Erden	13
4	Experimenteller Teil	15
4.1	Versuchsmaterialien	15
4.1.1	Physikalische Stoffeigenschaften	17
4.1.2	Chemische Zusammensetzung	19
4.2	Mechanische Aufbereitung	22
4.2.1	Trockensiebung	23
4.2.1.1	Luftstrahlsiebung	24
4.2.1.2	Kroosher [®] -Verfahren	26
4.2.2	Nasssiebung	30
4.3	Thermische Aufbereitung	35
4.3.1	Abtrennung von Quecksilber	35
4.3.2	Abtrennung von organischen Restbestandteilen	40
4.4	Charakterisierung der mechanisch und thermisch aufbereiteten Materialien	43
4.4.1	REM- und EDX-Analyse	44

4.4.2	Spektralanalyse	49
4.4.3	Gehalt an Seltenen Erden	51
4.5	Chemische Aufbereitung	53
4.5.1	Abtrennung von Halophosphat durch salzsaure Laugung	54
4.5.1.1	Einfluss des Reagenzeinsatzes und der Feststoffkonzentration	56
4.5.1.2	Einfluss der Temperatur	61
4.5.1.3	Einfluss der Laugungsdauer	64
4.5.1.4	Fällung von Calcium-Ionen	65
4.5.1.5	Extraktion von Doppelsulfaten	66
4.5.1.6	Reinigung der halophosphathaltigen Mutterlauge	68
4.5.2	Abtrennung von Seltenen Erden aus den Rückständen der Halophosphatlaugung	71
4.5.2.1	Laugung von Yttriumeuropiumoxid mit Salzsäure	72
4.5.2.1.1	Einfluss des Reagenzeinsatzes und der Feststoffkonzentration	72
4.5.2.1.2	Einfluss der Laugungsdauer	75
4.5.2.2	Laugung von Yttriumeuropiumoxid mit Schwefelsäure	77
4.5.2.2.1	Einfluss des Reagenzeinsatzes	77
4.5.2.2.2	Einfluss der Feststoffkonzentration	80
4.5.2.2.3	Einfluss der Temperatur	82
4.5.2.2.4	Einfluss der Laugungsdauer	83
4.5.2.3	Fällung von Seltenen Erden	84
4.5.3	Laugung von Selten-Erd-Phosphaten mit Schwefelsäure in Anlehnung an die Monazit-Aufbereitung	85
4.5.4	Aufschluss der Rückstände der SE-Phosphat-Laugung	90
4.5.4.1	Aufschluss in Soda/Pottasche Schmelze	91
4.5.4.1.1	Einfluss des Soda/Pottasche-Einsatzes	92

4.5.4.1.2	Einfluss der Temperatur und der Reaktionsdauer	94
4.5.4.1.3	Extraktion der Seltenen Erden	95
4.5.4.2	Aufschluss mit Kalilauge in Anlehnung an das Bayer-Verfahren	98
4.5.4.3	Aufschluss mit Phosphorsäure	100
4.5.4.3.1	Einfluss des Reagenzeinsatzes	102
4.5.4.3.2	Einfluss der Reaktionsdauer	105
4.5.4.3.3	Extraktion der Seltenen Erden	105
5	Verfahrensvorschläge zur Erzeugung der SE-Konzentrate	106
5.1	Aufbereitungsprozesse	112
5.2	Auswahlkriterien	118
5.2.1	Gehalt an Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffen im Alt-Leuchtstoff	119
5.2.2	Qualität der erzeugten SE-Konzentrate	121
5.2.3	Wirtschaftlichkeitsanalyse der Aufbereitungsprozesse	124
5.3	Beispielhafte Bilanzierung der Stoffströme (Ablaufschema I)	127
	Zusammenfassung	132
	Literaturverzeichnis	135
	Anhang	141

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbolen

Abb.	Abbildung
AGLV	Arbeitsgemeinschaft Lampenverwertung
aq.	flüssiger Zustand
BAM	mit Europium dotiertes Bariummagnesiumaluminat
bzw.	beziehungsweise
ca.	Circa, etwa
CAT	mit Terbium dotiertes Cermagnesiumaluminat
CBT	mit Terbium dotiertes Cergadoliniummagnesiumborat
c_p	spezifische Wärme
d_{50}	maximale Korngröße, die 50% der Teilchen besitzen
d.h.	das heißt
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
Gew.-%	Gewicht-%, Masseprozent
H	Enthalpie
h	Stunde/n
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma
incl.	inklusive
IR	Infrarot
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
LAP	mit Cer und Terbium dotiertes Lanthanphosphat
m	Masse
max.	maximal
Min.	Minuten
Mio.	Millionen
q_3	Kornverteilungsdichte (Frequenzverteilung)
REM	Rasterelektronenmikroskop/ie
RFA	Röntgenfluoreszenzspektroskopie
s.	fester Zustand
SE	Sammelbegriff: Seltene Erden, Seltenerdelemente, Seltenerdmetalle
T	Temperatur

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbolen

Tab.	Tabelle
TBP	Tributylphosphat
UV	Ultraviolet
vgl.	vergleichsweise
WEEE	Directive on Waste Electrical and Elektronik Equipment, Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten
XRD	X-Ray-Diffraction, Röntgendiffraktometrie
YOE	Yttriumeuropiumoxid
z.B.	zum Beispiel
ρ	Dichte

1 Problem

Mittels Leuchtstofflampen werden heutzutage weltweit ca. 70 % des künstlichen Lichtes erzeugt. Sie zeichnen sich durch eine hohe Lichtausbeute und Energieeffizienz sowie eine lange Lebensdauer aus [1]. Im Handel unterscheidet man von der Form her stab-, ring- und U-förmige Leuchtstofflampen. Diese Formen bieten viele Möglichkeiten zur Lichtgestaltung. Ca. 85 % aller Entladungslampen sind jedoch stabförmige Leuchtstofflampen, die hauptsächlich im gewerblichen Bereich zum Einsatz kommen. In europäischen Privathaushalten ist weiterhin die Glühlampe die Hauptlichtquelle, obwohl Kompaktleuchtstofflampen wesentlich weniger Strom verbrauchen und eine höhere Lebensdauer haben [2]. Da sie aufgrund ihrer Formvielfalt fast jede Glühlampe ersetzen können, ist aller Voraussicht nach künftig eine Steigerung des Anteiles an Kompaktleuchtstofflampen in der Allgemeinbeleuchtung zu erwarten.

Ausgediente Leuchtstofflampen sollen wegen ihres Quecksilbergehaltes getrennt von Hausmüll und hausmüllähnlichem Industrieabfall gesammelt, transportiert und von zugelassenen Anlagen fachgerecht recycelt oder als Sondermüll deponiert werden. Die Entsorgung von Entladungslampen wird in Deutschland durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) geregelt [3]. Die quecksilberhaltigen Lampen tragen im Europäischen Abfallkatalog die Nummer 200121 und sind als Sondermüll „Leuchtstoffröhren und andere quecksilberhaltige Abfälle“ eingeordnet.

In Deutschland existiert bereits ein gut aufgebautes Netz der Entsorger und Sammelpunkte für ausgediente Leuchtstofflampen. Die in der Arbeitsgemeinschaft Lampenverwertung (AGLV) vereinigten Unternehmen können jährlich ca. 25 Millionen stabförmige und über 3 Millionen anderer Typen von Entladungslampen verarbeiten [4]. Da eine herkömmliche stabförmige Leuchtstofflampe auf der Innenseite des Rohres je nach Größe eine dünne 2-4 g schwere Leuchtstoffschicht besitzt, fallen bei der Verwertung der stabförmigen Leuchtstofflampen jährlich in Deutschland ca. 100 Tonnen Leuchtstoffabfälle an. Mit dem „In Kraft“-Treten der Richtlinie 2002/96/EG über Elektronik-Altgeräte (WEEE) [5] ist mit einer Steigerung der Rücklaufquote von leuchtstoffhaltigen Produkten und infolgedessen mit einer Vergrößerung der bei der Verwertung anfallenden leuchtstoffhaltigen Abfallmengen zu rechnen.

Die Einbindung aller Entladungslampen in einen Recyclingprozess ist aufgrund der

Formenvielfalt der Leuchtstofflampen und des breiten Spektrums der verwendeten Materialien problematisch. Betroffene Produkte anhand der in den Markt gebrachten Mengen sind in erster Linie stabförmige Leuchtstofflampen, von denen jährlich ca. 90 Millionen Stück allein in Deutschland verkauft werden [6], und Kompaktleuchtstofflampen. Die bislang höchste Verwertungsquote gibt es ebenfalls bei stabförmigen Leuchtstofflampen. Sie wird mit einem ca. 80 %-igen Anteil bei den zur Verwertung eingeführten Entladungslampen angegeben [7], der Rest sind Kompaktleuchtstofflampen, Hochdruckentladungslampen sowie Sonderformen und andere Lampentypen.

Die stabförmigen Leuchtstofflampen können teilweise mittels des so genannten Kapp-Trenn-Verfahrens aufgearbeitet werden. Dieses Verfahren ist aus technischen Gründen ausschließlich für die Verwertung der stabförmigen Lampen geeignet [8]. Der erhebliche technische Anlagenaufwand einer Kapp-Trenn-Maschine erfordert auch eine hohe Rücklaufquote der zur Aufbereitung vorgesehenen Produkte. Ein anderes Verfahren ist das Shredder-Verfahren. Es hat den großen Vorteil, dass sich neben stabförmigen auch ring- und U-förmige Leuchtstofflampen sowie Kompaktleuchtstofflampen zerlegen lassen. Das Shredder-Verfahren wird üblicherweise bei Lampen mit unterschiedlichen Formen, relativ geringen Stückzahlen sowie problematischer Materialvielfalt angewendet.

Bei der Verwertung von Leuchtstofflampen fällt eine teilweise von anderen Lampenbestandteilen separierte leuchtstoffhaltige Fraktion an. Dieser Alt-Leuchtstoff ist ein Gemisch von unterschiedlichen Leuchtstoffen, dessen Hauptbestandteile Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffe sind. Das Leuchtstoffgemisch ist unterschiedlich stark mit Lampenkomponenten wie Kolbenglas, Metall (Wendeln, Stromzuführungen, Sockel), Kunststoff (Isolierungen) und Kitt sowie mit Quecksilber kontaminiert. Eine Wiederverwendung der Komponenten oder ihre direkte Rückführung in den Produktionsprozess ist wegen dieser Stoffvermischung nicht möglich. Die quecksilberhaltigen Leuchtstoffabfälle werden als Sonderabfall klassifiziert und aufgrund ungenügender Aufbereitungsmöglichkeiten größtenteils auf Sonderabfall-Deponien verbracht bzw. in Untertagedeponien eingelagert.

Da die Abfalldeponierung eine Lebensraumminderung verursacht und weil die Leuchtstoffe aufgrund ihrer Inhaltstoffe, besonders die Seltenen Erden ein Rohstoffpotential darstellen, ist eine produktorientierte Verwertung sehr bedeutsam. Die Seltenen Erden sind hauptsächlich

Bestandteil der Dreibandenableuchtstoffe. Aus allen Elementen dieser chemischen Gruppe sind vor allem Yttrium, Europium, Terbium, Cer, Gadolinium und Lanthan in gebräuchlichen Dreibandenableuchtstoffen zu finden. Der Selten-Erd-Gehalt beträgt, abhängig vom Alt-Leuchtstoff ca. 10 Gew.-%, berechnet als Oxid. Diese Elemente gehören heutzutage zu den wirtschaftlich relevanten und kostbaren Rohstoffen. Deswegen ist es das Hauptziel der internationalen Industrie, die Leuchtstofflampen und Leuchtstoffabfälle einem sinnvollen Recycling zuzuführen und die kostbaren Elemente aus den Abfällen zurück zu gewinnen. Aus diesem Grund wurde und wird intensiv nach Aufbereitungsalternativen für die Leuchtstoffabfälle gesucht. Die Verwertung der leuchtfähigen seltenerdhaltigen Komponenten aus den Leuchtstoffabfällen haben sich schon mehrere wissenschaftliche Abhandlungen zum Ziel gesetzt. Die entsprechenden Veröffentlichungen, die sich mit dem Thema Leuchtstoffrecycling befassen, werden im Abschnitt 3.3 aufgelistet. Diese Publikationen verfolgen meist das Ziel, die einzelnen Leuchtstoffe, hauptsächlich die Seltenerdleuchtstoffe, in einer Qualität, zurück zu gewinnen, die einen Wiedereinsatz als fertige Produkte in der Lampenproduktion zulässt. Bei den Verfahren sind Spuren von Verunreinigungen durch andere chemische Elemente sowie Glassplitter ein wesentliches Problem, weil sie die Lumineszenz der zurückgewonnenen leuchtfähigen Komponenten deutlich verschlechtern.

Die anderen Publikationen beschreiben die Rückgewinnung der Seltenen Erden in Form verschiedener Verbindungen, die ein Zwischenprodukt für eine Leuchtstoffherstellung sind. In den Verfahren werden jedoch die schwerlöslichen Verbindungen wie Selten-Erd-Phosphate und Selten-Erd-Aluminate nicht berücksichtigt. Da gerade Terbium und Europium heutzutage die wirtschaftlich bedeutendsten und wertvollsten Selten-Erd-Elemente (im Folgenden auch SE-Elemente genannt) sind, ist deren Extraktion aus schwerlöslichen Verbindungen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht zu vernachlässigen.

2 Ziel und Aufgabenstellung

Das Ziel des im Folgenden beschriebenen Verfahrens ist, nach verschiedenen Trenn-, Löse- und Aufschlussprozessen durch Fällung eine synthetische Selten-Erd-Verbindung zu gewinnen, deren Anteil an wirtschaftlich bedeutenden Seltenen Erden mindestens so hoch ist wie in natürlich vorkommenden Erzen. Vor allem der Anteil an Terbium und Europium ist

dadurch, dass ein Leuchtstoffgemisch als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, deutlich höher als in natürlichen Vorkommen. Der Großteil des Europiumanteils liegt als leichtlösliche Verbindung $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (SE-Oxide) vor, der Terbiumanteil tritt dagegen in schwerlöslichen Verbindungen (SE-Phosphate, SE-Aluminate) auf. Da Europium- und Terbiumverbindungen aber aktuell die teuersten Komponenten bei der Herstellung von Dreibandenleuchtstoffen sind, muss gerade auf die vollständige Extraktion dieser Elemente besonderer Wert gelegt werden. Die Qualität der gewonnenen Selten-Erd-Verbindungen soll der aus natürlichen Erzen hergestellten Produkten entsprechen und so einen uneingeschränkten Einsatz in der Produktion neuer Leuchtstoffe zulassen.

Die chemische Aufbereitung von Alt-Leuchtstoff basiert auf der Trennung der Gemischkomponenten auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in verschiedenen Reagenzien. Um die Seltenen Erden wirtschaftlich günstig und möglichst quantitativ aus dem Gemisch zu extrahieren, werden verschiedene Säuren und Laugen bei unterschiedlichen Bedingungen (z.B. Druck, Temperatur) sowie trockene Aufschlussverfahren eingesetzt. Durch das vollständige Lösen seltenerdhaltiger Leuchtstoffkomponenten wird auch die vollständige Abtrennung der unlöslichen Lampenrestbestandteile ermöglicht.

Die zentralen Entwicklungsziele sind:

- Qualitative und quantitative Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung der leuchtstoffhaltigen Abfälle, insbesondere des Gehalts an Seltenen Erden und Verunreinigungen;
- Entwicklung mechanischer Verfahren zur Abtrennung von Verunreinigungen (z.B. Glassplitter) und damit verbunden eine Anreicherung seltenerdhaltiger Leuchtstoffe;
- Entwicklung eines Extraktionsverfahrens zur möglichst vollständigen Rückgewinnung der Seltenen Erden;
- Weiterverarbeitung des Selten-Erd-Extraktes zu Verbindungen, deren Qualität kommerziell verfügbaren Rohstoffen, insbesondere für die Leuchtstoffherstellung, entspricht;
- Optimierung sämtlicher Verfahrensschritte in Hinsicht auf Erzeugung ungefährlicher Abfälle.

Die relevanten Stoffe sollen nicht deponiert sondern sortenrein zu direkt wieder einsetzbaren Selten-Erd-Verbindungen aufgearbeitet werden. Bei der Herstellung von seltenerdhaltigen

Produkten sollen diese Verbindungen, bevorzugt Oxide, ohne Einschränkung in die etablierten Prozesse einfließen können. Sowohl der Fertigungsablauf selbst als auch die Qualität des Endproduktes sollen dem Standardverfahren entsprechen. Der neu entwickelte Recyclingprozess für Leuchtstoffabfälle richtet sich auf die Minimierung der Umweltschädlichkeit der anfallenden Reststoffe aus. Diese Verminderung der Schadstoffe erleichtert das Entsorgen der bei dem Verfahren erzeugten Nebenprodukte. Außerdem wird durch die Extraktion der kostbaren Selten-Erd-Elementen aus den Leuchtstoffabfällen die Masse und das Volumen des zur Deponierung vorgesehenen Sonderabfalls reduziert. Das trägt zur Senkung der Transport- und Deponiekosten sowie zur Entlastung der Deponie und Schonung des menschlichen Lebensraums bei. Der zielgerechte Recyclingprozess ist nicht nur aus ökologischen, sondern auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll; es wird neben wichtigen Rohstoffen und natürlichen Ressourcen auch die für die Rohstoffgewinnung nötige Energie gespart.

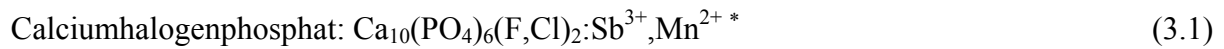
3 Kenntnisstand

Anorganische Leuchtstoffe werden unter anderem durch Dotierung nicht leuchtender Verbindungen (Wirtsgitter) mit kristallgitterfremden Ionen (Aktivatoren) erzeugt [9]. In Entladungslampen werden Halophosphatleuchtstoff und so genannte Dreibandenleuchtstoffe eingesetzt. Ursprünglich wurden hauptsächlich Halophosphate verwendet. Heutzutage werden sie jedoch immer mehr durch Dreibandenleuchtstoffe ersetzt, die höhere Lichtausbeute und bessere Farbwiedergabe haben. Die chemische Struktur der Leuchtstoffe sowie deren Körnungseigenschaften werden im Folgenden beschrieben.

3.1 Chemische Struktur der Leuchtstoffe

Halophosphate weisen eine ähnliche Zusammensetzung wie die natürlichen Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ auf. Ihre Grundstruktur bilden Calciumphosphate $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ (gelegentlich auch Strontiumphosphate $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$). Die Lumineszenz wird durch Dotierung mit Antimon und Mangan erzielt (bei Strontiumphosphaten durch Europium-Dotierung) [9]. Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist Calciumhalogenphosphat. Dieser Leuchtstoff wird häufig als „Halophosphat“ bezeichnet; daher werden auch alle anderen leuchtfähigen in Apatit-Struktur kristallisierten Verbindungen Halophosphate genannt. Die

chemischen Zusammensetzungen der Calcium- und Strontiumhalogenphosphate zeigen die folgenden beiden Formeln:



Im Vordergrund des Interesses stehen seit einiger Zeit die Leuchtstoffe, die in ihrem Kristallgitter Seltene Erden (SE) eingebaut haben. Diese seltenerdaktivierten Leuchtstoffe, die in schmalen blauen, grünen und roten Banden Lichtemission erzeugen, werden als Dreibandleuchtstoffe bezeichnet [9]. Abhängig vom Verhältnis dieser drei Bestandteile im Leuchtstoffgemisch wird jede gewünschte Lichtfarbe erzielt.

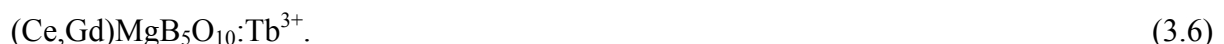
Als Blaukomponente wurde Bariummagnesiumaluminat, das durch Europium aktiviert wird, entwickelt. Dieser Leuchtstoff ist unter seiner Kurzbezeichnung BAM bekannt. Die chemische Formel von BAM lautet:



Der Grünanteil des Spektrums in Dreibandleuchtstoffen wird durch terbiumaktiviertes Cermagnesiumaluminat (CAT) erzeugt. CAT wird durch die folgende Formel beschrieben:



Als Alternativen zu CAT werden andere auch durch Terbium aktivierte Leuchtstoffe, Lanthanphosphat (LAP) bzw. Cergadoliummagnesiumborat (CBT) in Leuchtstofflampen eingesetzt [10]. LAP und CBT haben folgende chemische Zusammensetzungen:

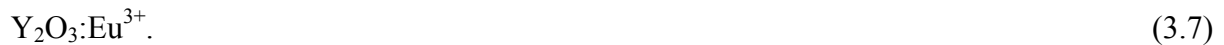


BAM und CAT werden seit ca. 25 Jahren als Standardleuchtstoffe in Leuchtstofflampen eingesetzt. Bei der Lampenverwertung ist jedoch mit einem gewissen Anteil an CBT und

* Für die formelmäßige Kennzeichnung eines Leuchtstoffes wird hier die üblicherweise in der Literatur gebrauchte Schreibweise verwendet, z.B. für einen mit Antimon sensibilisierten und Mangan aktivierten Calciumhalophosphat die Bezeichnung $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,Cl})_2:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$.

LAP in der leuchtstoffhaltigen Fraktion zu rechnen.

Als Rotleuchtstoff wird in herkömmlichen Leuchtstofflampen ausschließlich das durch Europium aktivierte Yttriumoxid (YOE) verwendet [11]. Die chemische Formel lautet:



Die chemischen Zusammensetzungen aller oben erwähnten Standardleuchtstoffe werden im **Anhang 1** dargestellt.

3.2 Charakterisierung der Leuchtstoffkörnung

Wegen der Ultraviolett (UV)-Absorption, der Lichtstreuung und der Haftung an der Wand des Glaskolbens in Leuchtstofflampen wird eine möglichst definierte Korngrößenverteilung gefordert. Üblicherweise werden Leuchtstoffe über die Korngrößenverteilung sowie die Angaben zur mittleren Korngröße, den so genannten d_{50} -Wert, charakterisiert. Der d_{50} -Wert gibt an, welche maximale Korngröße 50 % der Teilchen besitzen [12]. Häufig wird zur Kennzeichnung der Unterschiede zwischen verschiedenen Leuchtstoffen sogar nur der d_{50} -Wert angegeben.

Der d_{50} -Wert für Halophosphate liegt gewöhnlich zwischen 10,0 und 14,0 μm ; eine typische Korngrößenverteilung zeigt **Abbildung 3.1**. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Korngrößenverteilungen werden in logarithmischer Skalierung dargestellt.

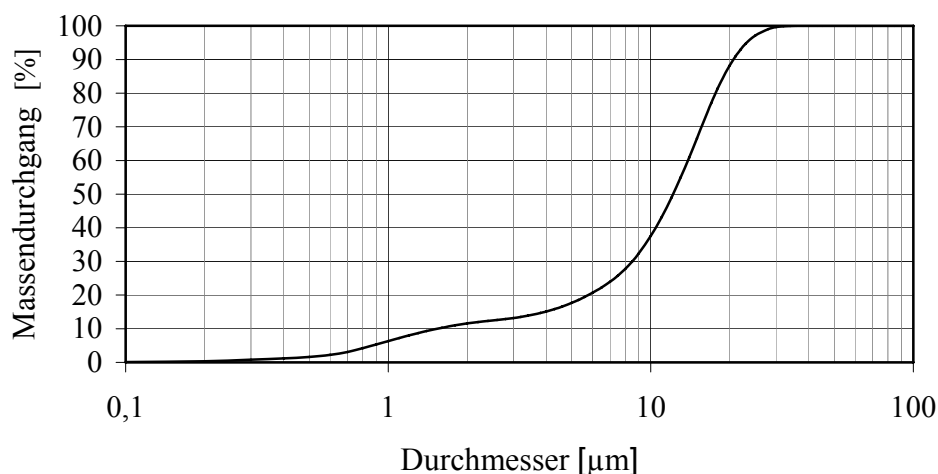


Abb. 3.1: Typische Korngrößenverteilung eines Halophosphats [13]

Zur Ermittlungen der Kornformen der Halophosphatleuchtstoffe wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Mit dieser Bilddarstellung können qualitative Aussagen über Form und Größe der Leuchtstoffkörner getroffen werden. Eine typische REM-Aufnahme eines Halophosphats zeigt **Abbildung 3.2**.

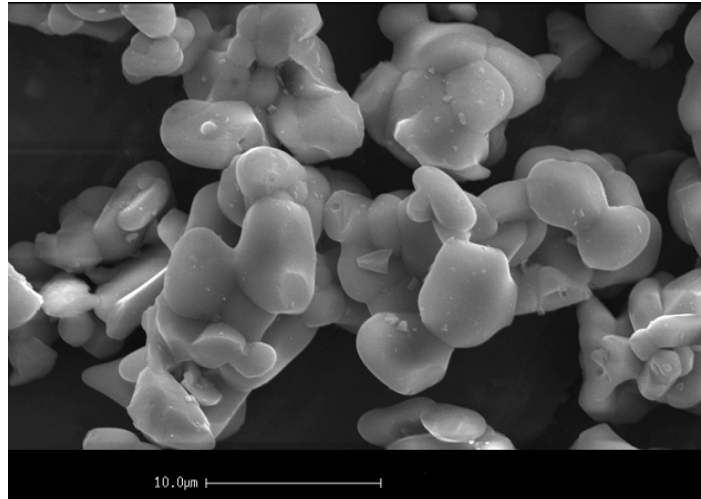


Abb. 3.2: REM-Aufnahme eines Halophosphats (1500-fache Vergrößerung) [13]

Jeder Bestandteil der Dreibandenleuchtstoffe hat seine charakteristische Korngröße und -form. Die Korngröße ist genau festgelegt und hängt von der Dichte des Leuchtstoffes ab. Je spezifisch schwerer der Leuchtstoff ist, desto kleiner ist die Korngröße. Auf diese Weise wird das gleichmäßige Absetzen dieser drei Komponenten bei der Beschlämmung der Glaskolben gewährleistet. Die d_{50} -Werte der Dreibandenleuchtstoffe sind in **Tabelle 3.1** dargestellt.

Tab. 3.1: Charakteristische d_{50} -Werte der Dreibandenleuchtstoffe [13]

Bestandteil des Dreibandenleuchtstoffs	d_{50} -Wert [μm]	Dichte [g/cm^3]
Bariummagnesiumaluminat: Eu (BAM)	5,4 - 6,4	3,7
Cermagnesiumaluminat: Tb (CAT)	6,0 - 8,0	4,3
Yttriumoxid: Eu (YOE)	4,0 - 5,0	5,0

Eine charakteristische Korngrößenverteilung für ein Dreibandenleuchtstoff-Gemisch wird in **Abbildung 3.3** dargestellt.

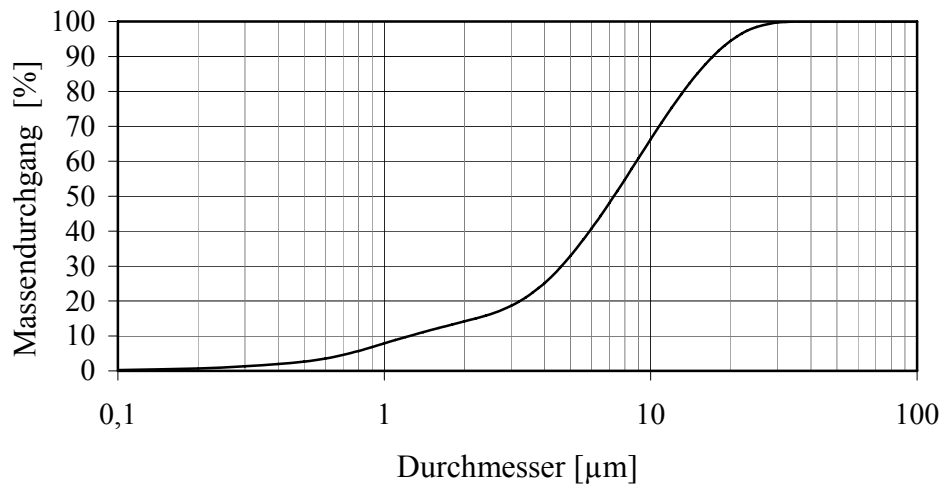


Abb. 3.3: Typische Korngrößenverteilung eines Dreibandenleuchtstoff-Gemisches [13]

Die Körner der Dreibandenleuchtstoffe haben entweder die Form von Plättchen (BAM, CAT) oder eher kugelförmige Gestalt (YOE). Die Partikelstrukturen der Dreibandenleuchtstoffe werden mit Hilfe der REM-Aufnahme in **Abbildung 3.4** veranschaulicht.

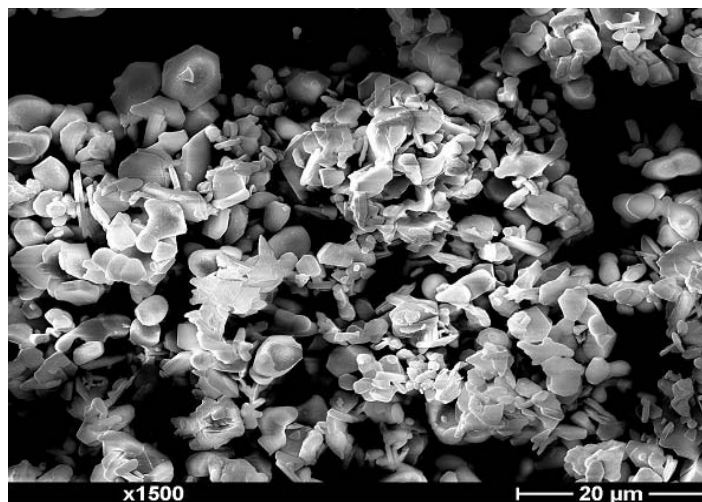


Abb. 3.4: REM-Aufnahme eines Dreibandenleuchtstoff-Gemisches (1500-fache Vergrößerung) [13]

Anhand der Werte aus der Tabelle 3.1 und der Abbildungen 3.2 und 3.4 lässt sich entnehmen, dass die Dreibandenleuchtstoffe über eine deutlich feinere Körnung verfügen als Halophosphate.

Die Zusammensetzung der leuchtfähigen Verbindungen in den Leuchtstoffabfällen hängt von vielen Faktoren ab. Die Lampen aus dem Rücklauf können gebraucht (alt) oder fehlproduziert (neu) sein. Da Leuchtstofflampen eine ca. 10-jährige Lebensdauer haben, sind die heute zu verwertenden gebrauchten Lampen meistens mit Halophosphat beschichtet, so dass Halophosphat auch der Hauptbestandteil des bei der Verwertung anfallenden Leuchtstoffgemisches ist. Die fehlproduzierten bzw. die Lampen mit kürzerer Lebensdauer sind hauptsächlich mit Dreiband-leuchtstoffen und neuen Leuchtstofftypen beschichtet.

Die Aufbereitungsmethode (Kapp-Trenn-Maschine, Shredder-Verfahren) sowie die Anwendung des Erkennungssystems bei der Kapp-Trenn-Maschine haben ebenfalls einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Leuchtstoffgemischfraktion [14]. Wenn die Kapp-Trenn-Maschine ohne optische Leuchtstofferkennungsvorrichtung arbeitet, fällt die Feinfraktion als Gemisch aus Halophosphat- und Selten-Erd-Leuchtstoffen an. Im Shredder können neben den Leuchtstofflampen für allgemeine Beleuchtungszwecke auch die mit einer speziellen spektralen Emission (insbesondere UV-ausstrahlende Lampen) aufgearbeitet werden. Aus diesem Grund sind dann in der beim Shredder-Verfahren anfallenden Leuchtstoffpulverfraktion auch die Sonderleuchtstoffe zu finden.

Die seit ca. 1980 wegen ihrer Toxizität nicht mehr eingesetzten Leuchtstoffe, wie Chrom-, Arsen- sowie Cadmium-Verbindungen sollten im zur Verwertung kommenden ausgebrannten Leuchtkörper nicht mehr enthalten sein [15].

3.3 Verfahren zur Leuchtstoffverwertung

Die nachfolgend vorgestellten Offenlegungsschriften haben die Verwertung der in Leuchtstoffabfällen enthaltenen leuchtfähigen Verbindungen zum Ziel.

- A. Die DE 3410989 [16] beschreibt ein Verfahren, basierend auf einer zweistufigen sauren Laugung mit anschließender Fällung Seltener Erden mit Oxalsäure. In der ersten Stufe wird das Halophosphat vom Dreiband-leuchtstoff-Gemisch durch die Laugung mit Salpetersäure bei Umgebungstemperatur abgetrennt. Das verbleibende Selten-Erd-Leuchtstoffgemisch wird wieder mit Salpetersäure bei mindestens 90 °C behandelt; die Selten-Erd-Oxide gehen dabei in Lösung. Nach der Fest/Flüssig-Trennung wird der Feststoff, bestehend aus den schwerlöslichen Aluminat-Leuchtstoffen, gewaschen,

- getrocknet und geglüht. Sie sollen als Leuchtstoffbeschichtung dienen und gleiche Messdaten wie neuwertige Leuchtstoffe aufweisen. Aus dem Filtrat werden in Anlehnung an die Rohstoffaufbereitung [17] das Yttrium und Europium durch Zusatz von 10 %-iger Oxalsäure als Mischoxalat ausgefällt. Das Yttriumeuropiummischoxalat wird auch gewaschen, getrocknet und geglüht. Das so gewonnene Yttriumeuropiumoxid wird vor einer Wiederverwertung in der Lampenproduktion einer weiteren chemischen Behandlung zugeführt, um die so genannten Killerelemente, die die Lichtausbeute mindern, abzutrennen [8].
- B. Die DD 246551 [18] beschreibt die vollständige Auflösung von seltenerdhaltigen Leuchtstoffkomponenten, hauptsächlich $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ und Selten-Erd-Aluminate, in Salz- oder Salpetersäure bei 90 °C. Nach dem Verdünnen der Suspension werden die ungelösten Bestandteile entfernt. Zur Abtrennung von zweiwertigen Metallen werden die Seltenen Erden aus der Lösung anschließend mit Ammoniak als Hydroxide gefällt. Die Hydroxide werden in Salz- oder Salpetersäure wieder aufgelöst und dann als Oxalate ausgefällt und zu Oxiden geglüht. Dieses Selten-Erd-Oxidgemisch eignet sich in der vorliegenden Form allerdings nicht für den direkten Wiedereinsatz in der Leuchtstoffproduktion, sondern nur als Zwischenprodukt für einen zusätzlichen aufwendigen Prozess zur Trennung von Selten-Erd-Elementen.
- C. Von Brzyska [19] wird ein Verfahren veröffentlicht, das zunächst eine zwei- bis dreistündige Röstung des Leuchtstoffabfalls bei 650 °C zur Reinigung des Leuchtstoffgemischs von leichtflüchtigen und organischen Bestandteilen vorsieht und eine Laugung mit 52 %-iger Salpetersäure bei 50 °C anschließt. Aus der sauren Lösung werden Yttrium und Europium als Oxalate ausgefällt und zu Oxiden geglüht. Die mitgefällten Spurenverunreinigungen werden durch Behandlungsschritte, wie z.B. Extraktion, Ionenaustausch oder elektrolytische Reduktion abgetrennt.
- D. Bei der DE 19617942 [20] basiert die Aufbereitung der Leuchtstoffabfälle auf der Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Die Halophosphatleuchtstoffe werden weitestgehend mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Oxidationsmittel in Lösung gebracht. Die nachfolgende Behandlung des verbleibenden Feststoffes mit einer organischen komplexbildenden Säure bei $T < 50\text{ °C}$ trennt die restlichen Halophosphate vollständig ab. Nach der Fest/Flüssig-Trennung werden im Rückstand gebliebene Selten-Erd-Leuchtstoffe gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen, von der wässrigen Phase abgetrennt, getrocknet und bei $T > 1200\text{ °C}$ geglüht. Das

- Recyclingprodukt ist ein Gemisch aus Rot-, Grün- und Blauleuchtstoffen, das im Verschnitt mit neuem Leuchtstoffgemisch für die Produktion von Leuchtstofflampen eingesetzt werden kann.
- E. Aus der JP 11071111 [21] ist ein Verfahren zur Extraktion von Selten-Erd-Verbindungen bekannt. Eine Substanz, die Selten-Erd-Metalle enthält, wird mechanochemisch über eine bestimmte Zeit behandelt, um die Kristallstruktur zu stören. Die resultierende Substanz wird dann mit Salz- oder Schwefelsäure mit einer Konzentration von $N \leq 1$ gelaugt, um die seltenerdhaltige Verbindung, insbesondere Y und Sc oder auch Elemente aus der Gruppe der Lanthanoide, zu extrahieren. Zur mechanochemischen Behandlung wird bevorzugt Schlagbeanspruchung eingesetzt.
- F. In der DE 19918793 [22] wird ein Verfahren für Dreibandleuchtstoffe beschrieben, mit dem das Yttriumeuropiumoxid als Einzelkomponente zurückgewonnen wird. Seine Qualität lässt eine uneingeschränkte Wiederverwertung in der Leuchtstoffproduktion zu. In der ersten Stufe werden Quecksilber und Halophosphatleuchtstoffe mittels Salpetersäure aus dem Leuchtstoffabfall herausgelöst. Nach Reinigung der Prozesslösung wird die Mineralsäure bei gleichzeitigem Abtrennen eines Calciumphosphats zurückgewonnen. In der zweiten Stufe wird das Selten-Erd-Leuchtstoffgemisch mit Carbonatlauge behandelt. Das Yttriumeuropiumoxid geht selektiv in Lösung und wird als Yttriumeuropiumcarbonat ausgefällt und anschließend zum Oxid gegläht. Das wiedergewonnene Yttriumeuropiumoxid kann die in der Leuchtstofflampenproduktion üblichen Primärrohstoffe substituieren. Die Carbonatlauge kann nach der Fällung und Abtrennung des Yttriumeuropiumcarbonats im Kreislauf geführt werden. Die unlöslichen Leuchtstoffkomponenten werden im Anschluss mit verdünnter Mineralsäure gewaschen.

Die Publikationen verfolgen bis auf Punkt B und E das Ziel, Leuchtstoffe, hauptsächlich Seltenerdleuchtstoffe, als Einzelkomponenten durch selektives Lösen „direkt“ wiederzugewinnen. Die Leuchtstoffe werden dabei entweder nach dem Lösen als feste Rückstände isoliert oder im Fall von Yttriumeuropiumoxid ($Y_2O_3:Eu$) nach dem Lösen wieder ausgefällt. Im ersten Fall verhindern die im Rückstand verbliebenen feinsten Glassplitter und die Tatsache, dass der Rückstand alle schwerlöslichen Komponenten enthält, den Einsatz als Leuchtstoff von ausreichender Qualität. Die feinen Glassplitter sind eine äußerst kritische Verunreinigung, die bei einem direkten Einsatz der Recycling-Ware Fehler in der auf den

Lampenkolben beschlammten Leuchtstoffschicht verursachen. Noch problematischer ist, dass die Leuchtstoffschicht mit steigendem Anteil feinsten Glassplitters während des Aufheizens der Lampenkolben geschädigt wird. Bei $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ wird die Lichtausbeute durch Mitfällen von so genannten Killerelementen (z.B. Calcium, Terbium) ebenfalls soweit verringert, dass ein Einsatz in der Leuchtstofflampenfertigung nicht möglich ist. Dieser Effekt wurde bereits untersucht und in mehreren Publikationen veröffentlicht [23], [24], [25], [26].

Die Publikationen unter Punkt B und D zielen auf die Rückgewinnung der Seltenen Erden in Form verschiedener Verbindungen ab. Bei dem unter B beschriebenen Verfahren werden aus den Leuchtstoffabfällen nicht die Leuchtstoffe selbst, sondern die darin enthaltenen Seltenen Erden zurückgewonnen, die dann nach der weiteren Aufbereitung in der Leuchtstoffproduktion Verwendung finden. In diesem Fall ist allerdings äußerst unwahrscheinlich, dass die schwerlöslichen Leuchtstoffe, hauptsächlich die Aluminate, sich mit der beschriebenen Behandlungsweise aufschließen lassen und Terbium annähernd quantitativ zurückgewonnen wird. Das nach D angewandte Mahlverfahren erhöht zwar die Ausbeute an Terbium, jedoch zeigen die Mengen an gelöstem Aluminium und Magnesium, dass dieser Effekt nur zu einem geringen Teil auf den Aufschluss schwerlöslicher Aluminate zurückzuführen ist.

3.4 Separation der Seltenen Erden

Da die Seltenen Erden in natürlichen Mineralien stets miteinander vermischt vorkommen, mussten Trennverfahren entwickelt werden, um die einzelnen Elemente nutzen zu können. Die heutzutage herkömmlichen Separationsmethoden für Seltene Erden werden im Folgenden beschrieben.

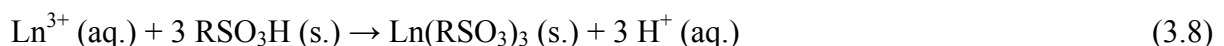
Die Trennung der Seltenen Erden erfolgte früher in mühsamen Operationen durch fraktionierende Kristallisation und Fällung. Die fraktionierte Kristallisation nutzt die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Lanthanoidsalze. Nach Eindampfen der Lösungen, Kristallisation der Salze und erneutem Lösen der Kristalle kann man durch mehrmalige Wiederholung des Prozesses mittels systematischen Wiedervereinigens von Lösungen und Kristallen die Lanthanoide in leicht, mittelschwer und schwer lösliche Fraktionen unterteilen. Die Trennungskriterien bei der fraktionierten Fällung sind die Löslichkeitsprodukte und Basizitäten der Lanthanoid-Hydroxide. Zur Trennung wird zu einer

Lösung von Lanthanoidsalzen eine Base zugegeben, woraufhin zunächst die schwer löslichen Yttererden (Gadolinium bis Lutetium und Yttrium) und später die leicht löslichen Ceriterden (Cer bis Europium und Lanthan) ausfallen. Durch gesteuerte Steigerung des pH-Wertes lässt sich die Lösung in verschiedene Fraktionen unterteilen.

Diese beiden Verfahren haben nur mehr historisches Interesse. Heute gelingt die Isolierung der einzelnen Seltenen Erden wesentlich schneller mit Hilfe der Lösungsextraktion oder der Ionenaustauscher. In einzelnen Fällen ist auf Grund des periodischen Verhaltens der Seltenen Erden auch eine Trennung durch Wertigkeitsänderung möglich [27].

Die Lösungsextraktion basiert auf der selektiven Aufteilung der Lanthanoid-Ionen zwischen zwei flüssigen Phasen. Hierzu wird die salpetersaure (polare) Lösung der Lanthanoid-Ionen mit einem organischen (unpolaren) Lösungsmittel (z.B. Tributylphosphat TBP) versetzt und weitere Komplexbildner hinzugefügt. Diese unpolaren Agenzien bewirken die Anreicherung einer bestimmten Ionen-Sorte. Die beiden Phasen werden in einem Mischgefäß miteinander verrührt, um die Extraktion der Ionen zu ermöglichen. Anschließend wird die organische Phase durch Dekantieren abgetrennt, um danach die Lanthanoid-Ionen in eine wässrige Phase zu extrahieren. Die salpetersaure Lösung wird erneut mit dem organischen Lösungsmittel und einem anderen Komplexbildner versetzt, um durch Wiederholung des Verfahrens eine weitere Ionen-Sorte abzutrennen.

Ionenaustausch und Komplexbildung. In der technischen Durchführung benutzt man Ionenaustauschersäulen, durch die man eine Lösung der Lanthanoid-Salze hindurchlaufen lässt. Diese Säulen sind mit einem polymeren Trägermaterial gefüllt, welches zum Ionentausch fähige Gruppen z.B. SO_3H -Gruppen enthält. Die Protonen der SO_3H -Gruppen können nach folgendem Schema gegen Lanthanoid-Ionen ausgetauscht werden:



Das Bestreben diese Reaktion einzugehen wächst von Lutetium zum Lanthan hin, also mit steigendem Ionenradius. Somit erreicht man eine räumliche Aufteilung der Lanthanoid-Ionen auf der Säule. Zur vollständigen Trennung benötigt man noch einen weiteren Trennungsschritt. Dabei nutzt man aus, dass die Tendenz der Lanthanoid-Ionen zur Komplexbildung mit anionischen Komplexbildnern vom Lanthan zum Lutetium hin zunimmt. Durch Waschen der Säule mit einem geeigneten Komplexbildner erhält man nun die

entsprechenden Lanthanoide. Die so mögliche einfache Trennung von Lanthanoiden stellt heute die wirksamste Methode ihrer Fraktionierung dar und gestattet eine Gewinnung spektroskopisch reiner Lanthanoide [27].

Zur Abtrennung der Lanthanoide durch Wertigkeitsänderung eignen sich: Cer und Terbium, die durch eine Oxidation in den vierwertigen, Samarium, Europium und Ytterbium, die durch eine Reduktion in den zweiwertigen Zustand übergeführt und danach abgetrennt werden können. Da diese Elemente in dieser niedrigeren bzw. höheren Wertigkeitsstufe ganz andere chemische Eigenschaften als im dreiwertigen Zustande haben, sind sie leicht von den bei der Oxidation (Reduktion) unverändert geblieben Lanthanoiden abzutrennen (z.B. Eu^{2+} durch Fällung als EuSO_4 in schwefelsaurer, Ce^{4+} durch Fällung als $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in salpetersaurer Lösung) [27].

4 Experimenteller Teil

Nach dem derzeitigen Stand der Forschung fehlen die Vorschläge zur quantitativen Rückgewinnung der Seltenen Erden, bevorzugt Terbium und Europium, aus den in Leuchtstoffabfällen vorliegenden schwerlöslichen Verbindungen wie Selten-Erd-Phosphate und -Aluminate. Um wirtschaftlich relevante und reagenzsparende Extraktionsprozesse durchführen zu können, werden die seltenerdhaltigen Komponenten zuerst mit Hilfe mechanischer Prozesse angereichert. Nach der Abtrennung der Verunreinigungen (Glassplitter, Quecksilber, metallische und organische Bestandteile) werden die im Labormaßstab durchgeführten Versuche zur quantitativen Rückgewinnung der Seltenen Erden aus den im Leuchtstoffgemisch vorliegenden seltenerdhaltigen Verbindungen beschrieben. Hierbei werden die bei der Verwertung der Entladungslampen mit Kapp-Trenn- und Shredder-Anlagen anfallenden Leuchtstoffabfälle berücksichtigt.

4.1 Versuchsmaterialien

Die nachfolgend beschriebenen Laborversuche werden mit den von den Lampenverwertungsfirmen zur Verfügung gestellten leuchtstoffhaltigen Abfällen durchgeführt:

- Kapp-Trenn-Material, das bei der Aufarbeitung der unsortierten Leuchtstofflampen

mit einer Kapp-Trenn-Maschine ohne optisches Leuchtstofferkennungssystem anfällt, Lieferant: Firma Nordbayerisches Recycling, Sulzbach Rosenberg;

- Shredder-Material, das als leuchtstoffhaltige Fraktion aus den in der Shredder-Anlage zerkleinerten Leuchtstofflampen vorliegt. Das Material ist ungewaschen, und die Grobteile $> 1 \text{ mm}$ sind bereits im trockenen Siebprozess abgetrennt, Lieferant: Recycling Firma DELA, Bad Oeynhausen.

Beide oben beschriebenen Gemenge repräsentieren ein typisches auf dem Markt verfügbares leuchtstoffhaltiges Recyclingmaterial.

Die Recyclingmaterialien wurden in großen Fässern mit 200 kg Füllgewicht angeliefert. Als Erstes werden die stoffliche und körnige Gesamtheit sowie die Homogenität der Schüttungen bewertet. Beim Kapp-Trenn-Gemenge sind erhebliche Teilchengrößenunterschiede zu beobachten. Die feinen Leuchtstoffpartikel füllen teilweise die Hohlräume zwischen den groben Glasscherbenteilchen aus. Auf diese Weise bauen sie eine unregelmäßige Schichtstruktur auf. Die Shredder-Schüttung weist trotz ihrer gleichmäßigen Körnung ebenfalls eine räumlich inhomogene Schichtordnung auf.

Da jede Probe des Mischguts die stoffliche Zusammensetzung sowie die Korngrößenverteilung aufweisen soll, die mit den Eigenschaften der Mischungsgesamtheit weitgehend übereinstimmen, werden die beiden Recyclingmaterialien zunächst homogenisiert. Die Erzeugung homogener Stoffsysteme kann durch mechanische Mischprozesse ermöglicht werden, die durch Partikelbewegungen einen Konzentrationsausgleich der andersartigen Partikelgröße und -form erreichen.

Im Labormaßstab ist es unmöglich, die Gesamtheit einer Lieferung (200 kg) in einem Mischprozess zu erfassen. Aus diesem Grund wird das Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Material auf je drei, ca. 60 kg große, Schüttungen aufgeteilt, die in Taumelmischern 30 Min. homogenisiert werden. Charakteristisch für den Mischer ist der rotierende Prozessraum, in dem das Gemenge umgewälzt wird. Um die maximale Ausdehnung des Materials und dadurch den optimalen Mischprozess zu erzielen, wird der Behälter nur zu etwa 50 % gefüllt. Anschließend wird aus jeder der drei homogenisierten Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Mischungen eine Probe von 2000 g entnommen, die dann zu einer Sammelprobe von 6000 g zusammengesetzt wird. Die Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Sammelproben werden weitere

30 Min. auf einem Rollerbock gemischt und ergeben schließlich für das Kapp-Trenn bzw. Shredder-Material repräsentative Musterproben.

4.1.1 Physikalische Stoffeigenschaften

Die leuchtstoffhaltigen Gemenge sind aus verschiedenen Komponenten mit unterschiedlicher Teilchengröße und -form zusammengesetzt. Wie schon erwähnt, weisen die Leuchtstoffe maximal 30 µm große Partikeln auf und stellen somit die feinste Fraktion der Recyclingmaterialien dar. Die im Gemenge vorliegenden Restbestandteile der Lampe, das heißt Glasscherben, Metall- und Kittstücke, sind Verunreinigungen, deren Menge sowie Form und Größe vom Lampenverwertungsprozess bestimmt wird.

Die Abbildungen 4.1 - 4.3 zeigen Unterschiede zwischen den stofflichen und körnigen Zuständen der Kapp-Trenn- und Shredder-Materialien. Eine Shredder-Anlage zerkleinert die gesamte Leuchtstofflampe, die zu 90 Gew.-% aus Glas besteht. Anschließende Siebung trennt das Gut auf drei Kornfraktionen: größer als 8 mm, Korngröße zwischen 8 und 1 mm und Partikel feiner als 1 mm [28]. Das Leuchtstoffgemisch ist wegen seiner mittleren Korngröße 10 µm immer in der feinsten Klasse konzentriert. Das von groben Partikeln abgetrennte Shredder-Gemenge enthält neben einer leuchtstoffhaltigen Fraktion auch feine Glassplitter und andere fein gemahlene Bestandteile der Lampe. Ein typisches Shredder-Material wird in **Abbildung 4.1** dargestellt.



Abb. 4.1: Feine Fraktion aus der Lampenaufbereitung durch eine Shredder-Anlage

In **Abbildung 4.2** ist eine für das Kapp-Trenn-Gemenge repräsentative Materialprobe zu sehen. Neben der vom Lampenkolben entfernten leuchtstoffhaltigen Fraktion und Glassplittern sind auch große Lampenrestbestandteile erkennbar. Dieses Material ist durch eine ungleichmäßige Korngrößenverteilung und Stoffvermischung charakterisiert. Die Sortierung ist in diesem Fall mangelhaft.



Abb. 4.2: Inhomogene Fraktion des aus der Lampenaufbereitung durch eine Kapp-Trenn-Anlage bestehenden Leuchtstoffpulvers mit Verunreinigungen, wie Glasscherben, Kitt- oder Metallstücke

Die Zusammensetzung der Verunreinigungen ist zufällig und unabhängig vom Arbeitsprinzip der Maschine. In **Abbildung 4.3** sind exemplarisch aus den Verunreinigungen ausgesonderte Lampenbestandteile dargestellt.



Abb. 4.3: Verunreinigungen des Kapp-Trenn-Materials (Isolierplättchen, Kittstücke, Glasscherben und Glassplitter, Aluminium-Sockel, Wolfram-Wendel)

4.1.2 Chemische Zusammensetzung

Zur weiteren Charakterisierung der Leuchtstoffabfälle ist ihre stoffliche Zusammensetzung, besonders der Gehalt an Seltenen Erden von Bedeutung. Anhand der Herstellerangaben zur Zusammensetzung der Leuchtstofflampen wird entschieden, welche Elemente in den Leuchtstoffabfällen chemisch analysiert werden. In **Anhang 2** sind die Lampenbestandteile und die im Lampenbau verwendeten Werkstoffe zusammengefasst.

Die einzelnen Lampenbestandteile, wie Leuchtstoffe, metallische Verunreinigungen, Kittreste und Glassplitter werden durch bestimmte Elemente charakterisiert. Die meisten Elemente sind eindeutig zuzuordnen. Die Seltenen Erden treten beispielsweise lediglich in Dreibandleuchtstoffen auf. Die Metalle bis auf Zink gehören ausschließlich zu den metallischen Verunreinigungen. Silizium (Si), Kalium (K) und Natrium (Na) sind die für Glas charakteristischen Elemente. Die Zusammensetzungen der Gläser werden in **Anhang 3** aufgelistet. Es gibt jedoch auch Elemente, die für mehrere Lampenbestandteile charakteristisch sind. Magnesium (Mg) kann beispielsweise sowohl zum BAM und CAT als auch zum Glas gehören. Das Aluminium (Al) kann den Leuchtstoffen (Aluminate: CAT, BAM) bzw. das Zink (Zn) den Sonderleuchtstoffen oder den metallischen Verunreinigungen zugewiesen werden. In diesem Fall ist die eindeutige Zuordnung unmöglich.

Leuchtstoffabfälle sind üblicherweise mit Quecksilberresten kontaminiert, aus diesem Grund wird auch der Quecksilbergehalt in beiden Alt-Leuchtstoffen mittels Kaltdampf-Atom-Absorptionsspektrometrie FIAS 400 SN 4089 von Firma Perkin Elmer geprüft. Der Lampenkolben besteht üblicherweise aus Kalk-Natron-Silikatglas, wobei Silizium der Hauptbestandteil ist. Nach dem Aufschluss des Glases in Fluss-/Salpetersäure wird der Restgehalt an Silizium analysiert. Weitere Elemente werden in Königswasser bzw. mit Phosphor-/Schwefelsäure im Mikrowellensystem Mars 5 der Firma CEM aufgeschlossen und mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-OES), ICP-Spektrometer Varian VISTA-Pro Axial der Firma Varian, bestimmt. Typische Analyseergebnisse der beiden Materialien (in Gew-% bzw. µg/g angegeben) sind mit der entsprechenden Zuordnung zu den einzelnen Lampenbestandteilen in **Tabelle 4.1** zusammengestellt.

Tab. 4.1: Beispiel für die chemische Zusammensetzung der Kapp-Trenn- und Shredder-Materialien

Element	Lampenbestandteil	Kapp-Trenn-Material	Shredder-Material
		Gehalt [Gew.-%]	Gehalt [Gew.-%]
B	Leuchtstoffe	0,3	0,5
Ba		2,7	17,7
Ca		21,0	15,2
Ce		0,2	0,1
Eu		0,4	0,3
Gd		0,7	0,3
La		0,3	0,1
Mg		0,4	0,2
Mn		0,7	0,5
P		11,6	8,0
Sb		0,3	0,2
Sr		3,3	3,4
Tb		0,1	0,1
Y		8,2	4,6
Zn		0,2	0,1
Al	Metallische Verunreinigungen	1,2	2,1
Cd		0,04	0,04
Co		0,0	0,0
Cr		0,0	0,0
Cu		0,04	0,06
Fe		0,2	0,2
Mo		0,0	0,0
Ni		0,01	0,01
Pb		0,04	0,3
W		0,1	0,07
K	Glas	0,1	0,07
Na		0,3	0,5
Si		47,6	45,3
C (incl.CO ₃ ²⁻)	Kitt	0,0	0,0
Hg		266 µg/g	1193 µg/g
Summe		100,0	100,0

Aus der Gehaltsanalyse lässt sich entnehmen, dass die SE-Elemente Yttrium (Y), Europium (Eu), Terbium (Tb), Gadolinium (Gd) Lanthan (La) und Cer (Ce), im Kapp-Trenn- in wesentlich höherer Konzentration als im Shredder-Material vorliegen. Die Komponenten

eines typischen Dreibandenableuchtstoffsgemisches stehen zueinander in einem bestimmten Verhältnis, das von der Farbmischung abhängig ist. Die ermittelten Gehalte an Seltenen Erden entsprechen einer Zusammensetzung des Dreibandenableuchtstoffsgemisches. Der analysierte Yttrium-Gehalt stammt ausschließlich vom Rotleuchtstoff. Auf Basis dieses Wertes und mit Berücksichtigung der für die übrigen Leuchtstoffe spezifischen Elementgehalte ist es möglich, für eine bestimmte Farbmischung auf den Gehalt der anderen Dreibandekomponenten zurückzurechnen. Im Fall des Alt-Leuchtstoffs, bei dem viele Leuchtstoffe, auch Sonderleuchtstoffe, miteinander vermischt sind, ist diese Rechnung allerdings komplex und bringt keine eindeutigen Resultate. Für diese Arbeit sind nicht die einzelnen Dreibandekomponenten sondern die Gehalte an Seltenen Erden von Bedeutung.

Die Elemente, wie Calcium (Ca), Phosphor (P), Antimon (Sb) und Mangan (Mn) stehen in beiden Gemengen in einem Verhältnis, das auf Halophosphate zurückzuführen ist. Aus den Calcium- und Phosphor-Werten, den Hauptelementen der Halophosphate, lässt sich entnehmen, dass mehr Halophosphat im Kapp-Trenn-Material enthalten ist. Die hohen Gehalte an Barium (Ba), Bor (B) und Strontium (Sr) im Shredder-Gemisch deuten auf Verbindungen, die in Speziallampen (insbesondere für UV-Lampen) eingesetzt werden. Diese Sonderleuchtstoffe sind aus Silikaten, Phosphaten oder Boraten zusammengesetzt. Zink (Zn) ist Bestandteil des Grünleuchtstoffs $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, der unter anderem zur Verbesserung der Farbwiedergabe in halophosphathaltigen Leuchtstoffmischungen verwendet wird.

Metallische Verunreinigungen im Alt-Leuchtstoff, wie Eisen (Fe), Blei (Pb), Kupfer (Cu) und Nickel (Ni), sind den aus Legierungen hergestellten Lampenbestandteilen oder dem Abrieb aus Maschinenteilen, wie z. B. Rohrleitungen in einer Kapp-Trenn-Maschine oder Gehäuse in einer Shredder-Anlage zuzuordnen. Die Zerkleinerung der ganzen Lampe im Shredder erklärt den höheren Gehalt an Aluminium (Al) und Kupfer (Cu). Das Element Aluminium kann sowohl von metallischen Verunreinigungen (hauptsächlich die Aluminium-Sockel) als auch von den Aluminat-Leuchtstoffen CAT und BAM stammen. Wolfram (W) kann den im Material vorliegenden Lampenbestandteilen zugewiesen werden. Cadmium (Cd) wird durch extrem alte Lampen eingetragen, die noch mit Cadmium-haltigen Halophosphatleuchtstoffen beschichtet sind.

Große Anteile der durch Silizium (Si) charakterisierten Glasreste im Kapp-Trenn-Material können ausschließlich mit der fehlerhaften Arbeit einer Maschine zusammenhängen. Im

Vergleich zu Kapp-Trenn- beinhaltet das Shredder-Material einen kleineren Glasanteil. Die Glasmenge im Shredder-Gemisch deutet darauf hin, dass der Zerkleinerungsgrad der Anlage nicht hoch war. Die Lampen wurden nicht gemahlen sondern nur zerbrochen und die Glasscherben von einer leuchtstoffhaltigen Fraktion größtenteils abgesiebt.

Heutzutage enthält eine gewöhnliche Leuchtstofflampe ca. 15 mg und eine Energiesparlampe nur etwa 5 mg Quecksilber [29]. Der deutlich höhere Hg-Gehalt im Shredder-Gemenge ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im Shredder vor allem die älteren Typen der Leuchtstofflampen oder Sonderlampen verwertet werden, die üblicherweise mehr Quecksilber enthalten (bis zu 30 mg).

Der Kohlenstoffgehalt ist ein Indikator für die organischen Bestandteile einer Lampe. Mittels Infrarot (IR)-Analyse mit dem Infrarot-Spektrometer Spectrum One FTIR der Firma Perkin Elmer kann organischer Kohlenstoff einschließlich CO_3^{2-} nachgewiesen werden. In beiden Materialien wird weniger als 0,001 %, d.h. eine vernachlässigbare Menge festgestellt.

4.2 Mechanische Aufbereitung

Im folgenden Aufbereitungsschritt werden die groben Verunreinigungen mittels trockener bzw. nasser Klassierprozesse von der feinen leuchtstoffhaltigen Phase abgetrennt. Dieser Aufbereitungsschritt bewirkt eine Senkung der nasschemisch zu behandelnden Materialmasse und dadurch beträchtliche Einsparungen an den bei den chemischen Prozessen eingesetzten Reagenzien.

Die Aussagekraft einer Siebanalyse wird hauptsächlich durch die Wahl der Siebfolge sowie den zeitlichen und gerätetechnischen Aufwand bestimmt [30]. Die erhebliche Menge der Verunreinigungen im leuchtstoffhaltigen Material sowie ihre breite Partikelgrößenverteilung erfordern den Einsatz einer Siebreihe, die eine gleichmäßige Massenabtrennung gewährleistet. Um die Leuchtstoffe, deren mittlere Korngröße ca. 10 μm ist, möglichst vollständig vom Grobanteil befreien zu können, wird das Gewebe mit einer an der Grenze der Leuchtstoffpartikelgröße liegenden Maschenweite eingesetzt. Die Siebgehaltsanalyse des Alt-Leuchtstoffs dient auch zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung und der Gehalte an Verunreinigungen in den jeweiligen Siebklassen und an Leuchtstoffe in der feinsten Siebklasse. Trennprodukte jeder Siebklasse werden als Rückstand und Feingut bezeichnet.

Die Qualität einer Siebung ist von den Kornformen des Materials stark abhängig. Beide Alt-Leuchtstoffe (Kapp-Trenn und Shredder), wie schon erwähnt, präsentieren Körnungen, die hinsichtlich Form und Größe ungleichmäßig sind. Die länglichen Partikel sind im Vergleich zu den kugelähnlichen Formen wesentlich schwerer zu klassieren. Insgesamt hat sich gezeigt: je größer der Grobgutanteil im Siebgut ist, desto weniger Feinkorn wird in einer Zeiteinheit abgesiebt, weil die freien Sieböffnungen durch das Grobkorn verdeckt werden [31]. Außerdem können die länglichen scharfen Glaspartikel infolge des unsachgemäßen Auflegens bzw. Spannens den Siebbelag vorzeitig zerstören.

Auf die Qualität der Siebanalyse haben ebenfalls die Aufgabemenge und Siebdauer einen wesentlichen Einfluss. Bei den Siebversuchen muss darauf geachtet werden, dass die Aufgabemenge ein in DIN 66 165 vorgeschriebenes Maximum (gleich doppelte Rückstandmenge) nicht überschreitet. Die Überschreitung der maximalen Aufgabemenge führt zur Vergrößerung der Spaltweiten des Gewebes und dadurch zur Verfälschung der Siebergebnisse in Form eines erhöhten Anteils an Partikeln oberhalb der Maschenweite im Feingut. Bei zu großer Aufgabemenge wird auch die Siebdauer unnötig verlängert [32]. Zur Ermittlung der Siebdauer wird eine bestimmte Zeit gesiebt, dann wird das Feingut entfernt und der Rest des Siebsatzes für kurze Zeit weiter gesiebt. Wenn während dieser Zeit eine geringe Menge an Partikeln durch das Sieb fällt, deren Größe annähernd mit der Maschenweite des Siebes übereinstimmt, wird der Siebprozess beendet. Wegen des großen Anteils der groben Partikel (hauptsächlich der Glasscherben) wird die Dauer des Siebprozesses jeweils ständig kontrolliert.

Um die Verfälschung von Siebergebnissen durch die in den Siebmaschinen stecken gebliebenen oder am Sieb anhafteten Partikel zu vermeiden, ist eine sorgfältige Reinigung der Siebe wichtig. Rechnerisch ergibt sich der Siebverlust aus der Differenz zwischen der Einwaage und Summe der Einzelfractionen. Wenn dieser größer als 1 % ist, so ist laut DIN 66 165 der Siebvorgang zu wiederholen.

4.2.1 Trockensiebung

Die Grenze für einen trockenen Klassiervorgang ist üblicherweise vom Material abhängig. In der Literatur werden typischerweise 100 μm , im günstigen Fall sogar 30 μm angegeben [33]. Mit abnehmender Korngröße wird während der Siebung der Einfluss der Reibungs- und

Haftkräfte zwischen den Partikeln immer größer [30], so dass bei der Durchführung einer Siebung im feinen Körnungsbereich daher zusätzliche Hilfsmittel, die die Durchgängigkeit durch die Siebgewebe erleichtern, erforderlich sind. Von den zur Auswahl stehenden Klassierprinzipien, die die Durchführung der trockenen Siebung im Feinkornbereich ermöglichen, wird die Luftstrahlsiebung im Labor- und das Kroosher[®]-Verfahren im technischen Maßstab eingesetzt.

4.2.1.1 Luftstrahlsiebung

Die Leuchtstoffabfälle werden zunächst mit Hilfe einer Luftstrahlsiebung im Labormaßstab getrennt. Beim Luftstrahlsieb bläst ein aus einer rotierenden Schlitzdüse austretender Luftstrahl infolge des Unterdruckes die Sieböffnungen frei. Die Strömung der Luft unterstützt maßgeblich den Transport des Feinguts durch die Maschenöffnungen. Dieses Arbeitsprinzip, in Abbildung 4.4 gezeigt, erlaubt eine Trockensiebung im Feinstkornbereich (Leuchtstoffpulverbereich, mittlere Korngröße 10 µm).

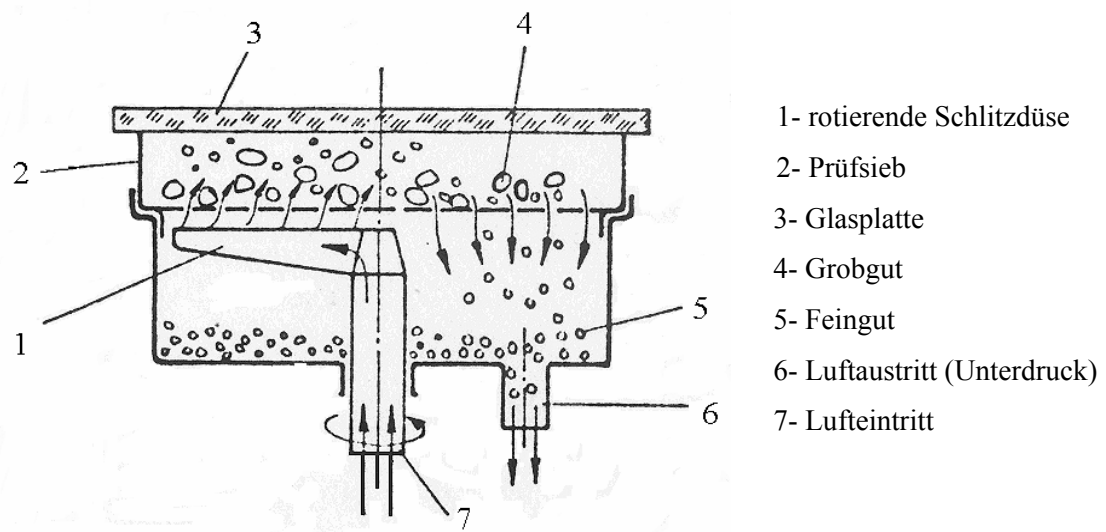


Abb. 4.4: Arbeitsprinzip der Luftstrahlsiebung [30]

Da die Auswahl der passenden Maschenweite in der ersten Linie von der Korngrößenverteilung des Aufgabegutes abhängt [32], wird die Anzahl der Siebe so ausgewählt, dass das ganze Kornspektrum der Analysenproben erfasst wird. Die verwendeten Prüfsiebe sind nach den Haupt- oder Nebenreihen der Norm DIN ISO 3310 oder der internationalen Verordnung ISO 565 standardisiert. Folgende Maschenweitenreihe werden

eingesetzt: 40 μm , 63 μm , 90 μm , 180 μm und 315 μm . Das Aufgabegut wird auf das Sieb mit der kleinsten Maschenweite aufgegeben und dann durch mehrere Siebe mit zunehmender Maschenweite in Partikelklassen getrennt. Diese Siebung wird mittels Luftstrahlsieb 200 LS-N der Firma Alpine Augsburg (siehe **Abbildung 4.5**) durchgeführt. Als repräsentatives Aufgabegut dienen dabei die vorbereiteten Musterproben, deren Präparation bereits im Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Die Siebung dauert jeweils 2 Minuten, die Menge des Ausgangsmaterials beträgt ca. 50 g.



Abb. 4.5: Luftstrahlsieb 200 LS-N der Firma Alpine Augsburg

Diese Siebung ermöglicht neben der Ermittlung der Korngrößenverteilung auch die Charakterisierung der Alt-Leuchtstoffe nach der Art der Körner und dem Verhalten der Körner in den entsprechenden Partikelklassen während der Siebung. Diese Parameter sind relevant für die Vorgehensweise (Siebdauer, Auswahl der Siebart und Siebgröße) der späteren Siebversuche im technischen Maßstab. Typische Prüfergebnisse für Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Material sind in der **Tabelle 4.2** zusammengestellt.

Tab. 4.2: Typisches Prüfergebnis einer Siebanalyse von Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Material

Korngröße [μm]	Feingutanteil [%]	
	Kapp-Trenn-Material	Shredder-Material
< 40	22,0	26,0
40 - 63	32,8	25,2
63 - 90	7,4	10,6
90 - 180	15,2	16,6
180 - 315	10,8	19,0
> 315	11,8	2,6

Der Hauptanteil beider Materialien liegt im feinen Kornbereich ($< 63 \mu\text{m}$). Die Tatsache, dass das Feinstgut (Korngröße bis $40 \mu\text{m}$) des Kapp-Trenn-Materials lediglich 22 % der gesamten Menge ausmacht, entspricht der aus der Elementaranalyse (siehe Tabelle 4.1) hervorgehenden Erwartung, dass das Leuchtstoffpulver in diesem Kapp-Trenn-Material kein Hauptbestandteil ist. Diese Zusammensetzung ist auf Fehlfunktion der Kapp-Trenn-Anlage zurückzuführen. Im Shredder-Material ist der Anteil des Feinstgutes mit einer Korngröße unter $40 \mu\text{m}$ mit 26 % verhältnismäßig hoch. Daraus kann man schließen, dass in der Fraktion neben dem Leuchtstoffpulver auch fein gemahlene Verunreinigungen vorhanden sind.

In den Siebrückständen sind Glasreste der Haupt- und Metall-, Kunststoff- und Kittreste der Nebenanteil. Die Glasreste kann man auf zwei Typen: Glassplitter ($< 90 \mu\text{m}$) und Glasbruch ($> 90 \mu\text{m}$) unterteilen. Die groben Glasstücke ($> 315 \mu\text{m}$) sind nur im Kapp-Trenn-Material vorhanden. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 im Kapitel 4.1.1 hatten bereits die beiden Alt-Leuchtstoff-Typen gezeigt.

4.2.1.2 Kroosher[®]-Verfahren

Die Separation im feinen Korngrößenbereich von $25 \mu\text{m}$ wird im Kroosher[®]-Verfahren durch multifrequente hoch energetische, nicht harmonische Resonanzvibration realisiert. Um diese Schwingungen zu erzeugen, werden einzelfrequente, harmonische, niedrig energetische Oszillationen, die durch Vibrationsmotoren in Vibrationssieben erzeugt werden, mittels „Adaptern“ in multifrequente nicht harmonische hoch energetische Vibrationen umgewandelt. Die resultierenden polyharmonischen Oszillationen werden mittels Resonanzringen auf den Siebbelag übertragen und gleichmäßig über die gesamte Sieboberfläche verteilt. **Abbildung 4.6** zeigt ein Foto des verwendeten Kroosher[®]-Systems.

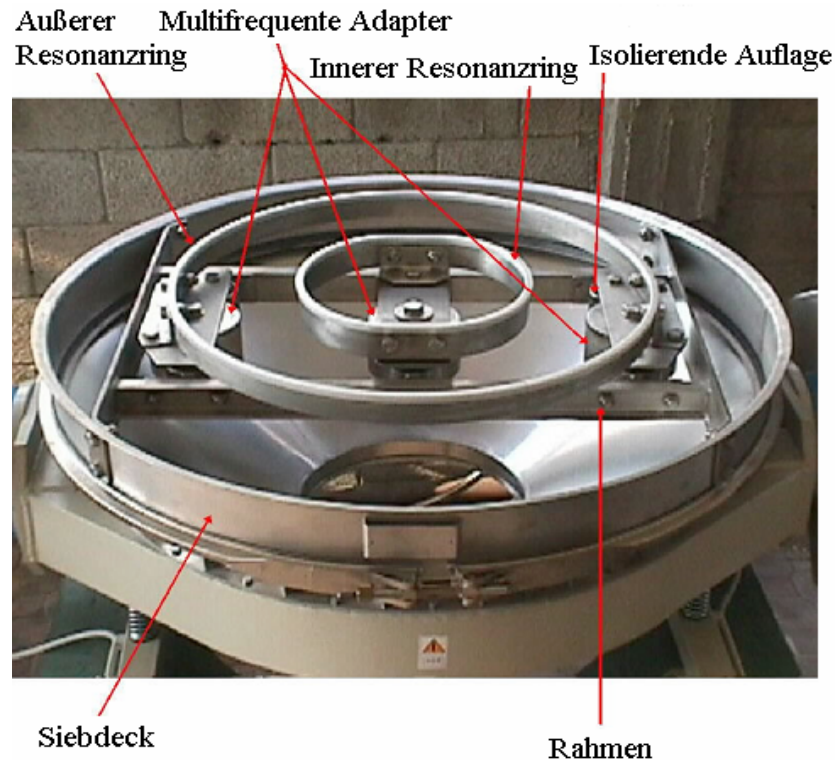


Abb. 4.6: Foto des multifrequenten Kroosher®-Systems [34]

Vor der Verwendung des Kroosher®-Systems wird der Grobgutanteil der Leuchtstoffabfälle mit einer Maschenweite von 125 μm auf dem Vibrationssieb vorgeseiht. Der erzeugte Durchgang wird dann mittels Kroosher®-Verfahren mit einer Siebweite von 25 μm trocken klassiert. Die dabei erzeugten Feingüter werden nach der Partikelgrößenverteilung analysiert.

Die Korngrößenverteilungen der jeweiligen Feingüter werden mittels Lasergranulometer CILAS 1064 der Firma Quantachrome GmbH gemessen. Es kommt im verwendeten Lasergranulometer eine niedrigenergetische Laserdiode mit 3 mW Leistung und einer Wellenlänge von 830 nm zum Einsatz [35]. Dieses Gerät arbeitet auf Grundlage der Lichtbeugung an den Partikeln. Wenn die Partikel nicht mehr groß im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes sind, treten im Submikronbereich allerdings die Reflexions-, Streu-, und Absorptionseffekte auf, die als „Mie-Streuung“ bezeichnet werden. Sie kann das Messergebnis verfälschen, so dass eine umfassende Mie-Rechnung zur Korrektur erforderlich ist. Diese Berechnungen setzen allerdings Kenntnisse über den Brechungsindex und über die Absorption der dispergierten Teilchen voraus. Eine exakte Bestimmung dieser beiden Parameter ist teilweise sehr schwierig, so dass in solchen Fällen mit näherungsweise bestimmten Werten gearbeitet werden muss [36]. Bei der Bewertung des Messverfahrens

kann die ISO 13320 Hilfestellung geben.

Wegen der feinen Körnung der Leuchtstoffe wird die Mie-Korrektur bei der Messung der Korngrößenverteilung des Leuchtstoffpulvergemisches immer berücksichtigt. Jeder Stoff im Leuchtstoffpulvergemisch wird durch einen eigenen Brechungsindex charakterisiert. Die Brechungsindizes für Wasser (das bei der Messung mit Lasergranulometer CILAS 1064 verwendete Dispergierfluidum) und diverse Glassorten können der Literatur entnommen werden. Für Halophosphat wird der Brechungsindex von Apatit und für mit Europium dotiertes Yttriumoxid der von Yttriumoxid angenommen. Für CAT und BAM kann kein eindeutiger Brechungsindex gefunden werden, so dass für diese Verbindungen der Wert von Aluminiumoxid angenommen wird. Darüber hinaus werden die Brechungsindizes für Alt-Leuchtstoffbestandteile wegen der mangelhaften und ungleichen Werte in der vorhandenen Literatur nicht exakt für die Wellenlänge 830 nm, die im verwendeten Lasergranulometer CILAS 1064 angewendet wird, sondern als Datenbereich für den sichtbaren Wellenlängenbereich angegeben. Diese Werte helfen nur einen näherungsweise bestimmten Bereich der Brechungsindizes für die Mie-Rechnung zu finden. Die jeweiligen Brechungsindizes der Alt-Leuchtstoffbestandteile sind aus der **Tabelle 4.3** zu entnehmen.

Tab. 4.3: Die jeweiligen Brechungsindizes der Alt-Leuchtstoffbestandteilen

Alt-Leuchtstoffbestandteil	Brechungsindizes für den sichtbaren
Diverse Glassorten	1,5-1,9 [37]
Wasser	1,3 [37]
Apatit (Halophosphat)	1,6 [37]
Yttriumoxid (YOE)	1,7-1,9 [38]
Aluminiumoxid (BAM,CAT)	1,7 [37]

Aus allen Brechungsindizes der Hauptbestandteile des Recyclingmaterials ergibt sich damit ein Bereich von 1,5 - 2,0, der für die nachfolgenden Kornmessungen mit Mie-Korrektur verwendet wird. Bei der Messung der Korngrößenverteilung wird das Partikelgemisch nach der Partikelgröße auf die zugehörigen Mengenanteile unterteilt. Wenn jeder Mengenanteil auf die Intervallbreite seiner Partikelgröße bezogen wird, ergibt sich die Verteilungsdichte, auch Frequenzverteilung genannt und mit Symbol q_3 bezeichnet [12]. Mit Hilfe der Verteilungsdichtefunktionen der jeweiligen Feingüter können die Klassiereigenschaften, vor allem die Effektivität der Abtrennung der groben Verunreinigungen, erfasst werden. Typische Verteilungsdichtefunktionen für die bei der Klassierung mit dem Kroosher[®]-Verfahren

erzeugten Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Feingüter sind in **Abbildungen 4.7** bzw. **4.8** gezeigt.

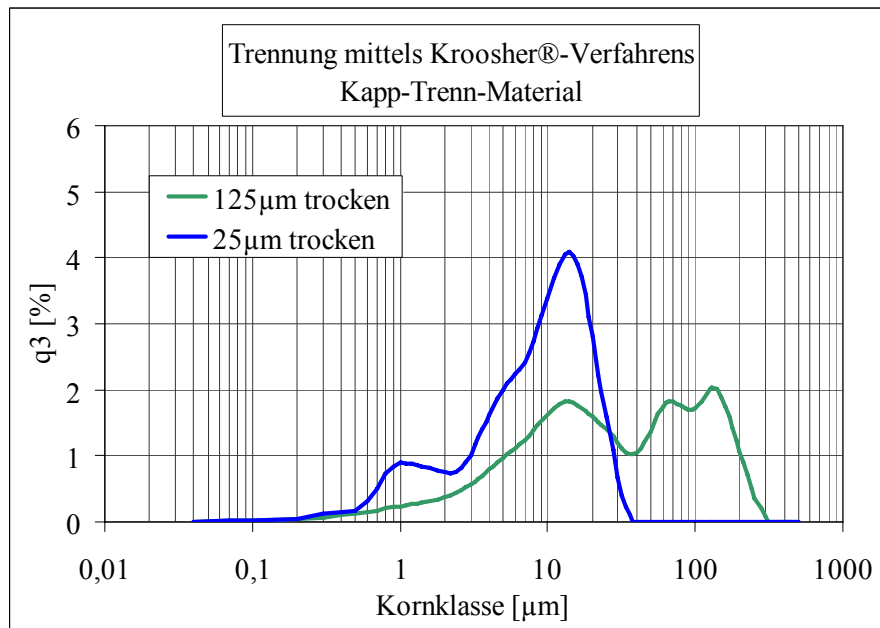


Abb. 4.7: Verteilungsdichtefunktionen für die mit dem Kroosher®-Verfahren gesiebten Kapp-Trenn-Feingüter

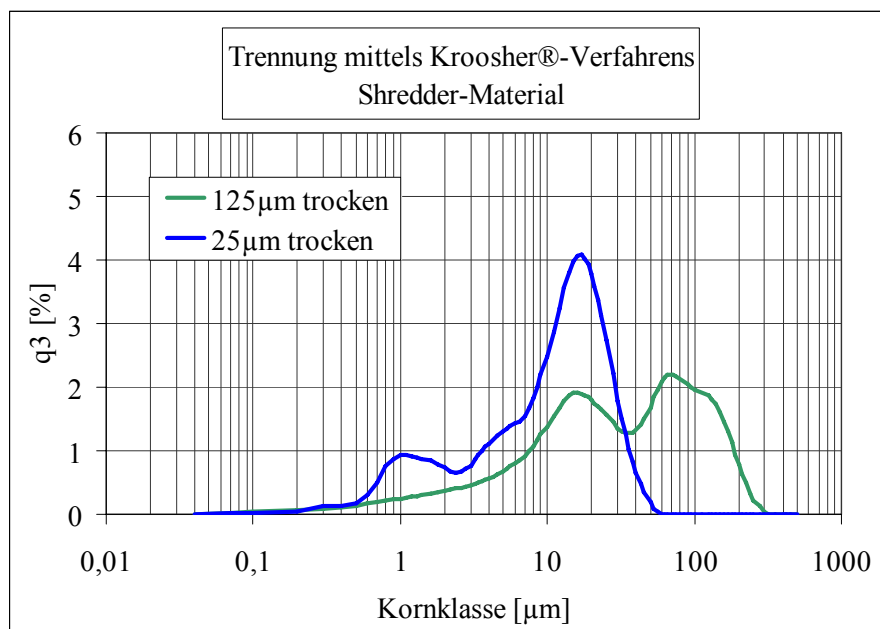


Abb. 4.8: Verteilungsdichtefunktionen für die mit dem Kroosher®-Verfahren gesiebten Shredder-Feingüter

Die Korngrößenverteilung soll sich zwischen den Grenzwerten erstrecken, wobei die untere Grenze theoretisch auf Null zuläuft und die obere der Maschenweite des eingesetzten Siebes

entspricht. Tatsächlich liefern jedoch die Kurven aus der Siebung mit einer Maschenweite von 25 μm auch Kornabmessungen oberhalb der eingesetzten Maschenweite. Das Feingut der letzten Siebstufe besteht hauptsächlich aus angereicherten Leuchtstoffen und wird deshalb als Leuchtstoffgemisch bezeichnet. Die Leuchtstoffgemischmenge liefert eine Aussage über das Masseausbringen der Trennprodukte. Unter dem Begriff Masseausbringen versteht man das Verhältnis der relativen Massen der Trennprodukte zur Aufgabemasse. Das Ausbringen an Leuchtstoffgemisch bei der Siebung mit dem Kroosher[®]-Verfahren beträgt beim Kapp-Trenn- 32 %, beim Shredder-Material 30 % und ist damit im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

4.2.2 Nasssiebung

Wegen der unbefriedigenden Trennschärfe der trockenen Siebung werden die Alt-Leuchtstoffe alternativ in einem mehrstufigen Siebprozess mit einer nassen Endstufe im Feinstkornbereich klassiert. In Versuchen wird geprüft, ob der nasse Siebprozess im Feinstkornbereich eine Verbesserung der Trennschärfe und dadurch der Qualität des erzeugten Leuchtstoffgemisches bewirkt.

Der Trennvorgang wird auf einem Schwingsieb (auch Plansiebmaschine genannt), Eigenbau der OSRAM GmbH, durchgeführt. Die Vorversuche mit dem Alt-Leuchtstoff haben gezeigt, dass eine trockene Siebung mit den Maschenweiten 125 μm und 45 μm auf dem Schwingsieb problemlos möglich ist. Die schwingende und horizontal-kreisende Bewegung des Siebbelags unterstützt die Abscheidung des Feingutes. Da durch die horizontale Orientierung nur wenig Klemmkorn in die Maschen gelangt und das Sieb weniger verstopft, werden diese Siebe vorzugsweise für nadel- und plättchenförmige Siebgüter eingesetzt [39].

Bei diesen Vorversuchen zur trockenen Klassierung auf den Schwingsieben mit einer Maschenweite von 32 μm , die an der Grenze der Leuchtstoffpartikel liegt, ist der Einfluss der Reibungs- und Haftkräfte zwischen den Körnern nicht zu überwinden. Die auf dem Siebbelag gebildeten Agglomerate verstopfen vollständig die Sieböffnungen. Selbst der Einsatz von Siebhilfen in Form von Teflonkugeln, die die Zusammenballung der Partikelkollektivs verhindern und darüber hinaus durch Stöße die Maschenverstopfungen beseitigen sollten, hat keine Verbesserung gebracht. Im Feinkornbereich ist Alt-Leuchtstoff ein zur Agglomeration neigendes Gut. Zur Separation des Feinkornes ist die Durchführung einer Nasssiebung unumgänglich. Ein wesentliches Kriterium ist dabei die Oberflächenfeuchte des Siebgutes. Je

nach Material gibt es in einem bestimmten Feuchtigkeitsbereich sehr schlechte Klassierbedingungen. Das bedeutet, dass an einem bestimmten Grenzwert zwischen dem trockenen und nassen Zustand Verklebungen der Sieböffnungen und der Partikel untereinander auftreten. Beim Recyclingmaterial hat sich eine Suspension mit Wasser im Verhältnis 1:1 bewährt. Die Siebflüssigkeit weist dabei keine Trübung durch Feststoffteilchen auf und kann kontinuierlich über den Siebboden abgetrennt werden. Nach der nassen Siebung wird das Feingut üblicherweise mittels Zentrifuge bzw. Abnutschen von der Suspension abgetrennt und hinterher getrocknet.

Die mehrstufige Abtrennung der groben Partikeln verkürzt die Siebdauer und gewährleistet eine verbesserte Qualität der Trennprodukte. Zur mehrstufigen Siebung wird die folgende Siebreihe 125 μm , 45 μm und 32 μm verwendet, die zur Hauptreihe der standardisierten Öffnungsweiten für Prüfsiebgewebe der internationalen Norm ISO 565 gehören. Die trockenen Siebungen mit 125 μm und 45 μm verringern die in der Nasssiebung eingesetzte Materialmenge. Die Vorversuche haben gezeigt, dass die optimale Materialtrennung bei 70 % des vorgeschriebenen Aufgabemenge-Maximums erreicht wird. Als Trennfläche wird ein Drahtgewebe verwendet. Die Kornverteilungen der mit 125 μm , 45 μm und 32 μm erzielten Feingüter werden anschließend mittels Granulometer CILAS 1064 gemessen und als Verteilungsdichtekurven in den **Abbildungen 4.9** und **4.10** dargestellt.

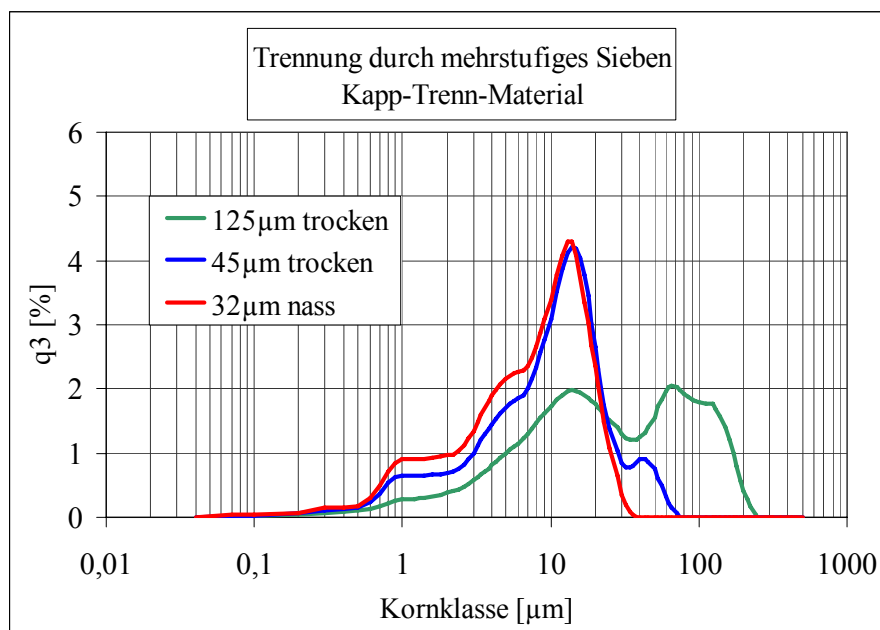


Abb. 4.9: Vergleich der Verteilungsdichtefunktionen von Kapp-Trenn-Feingütern

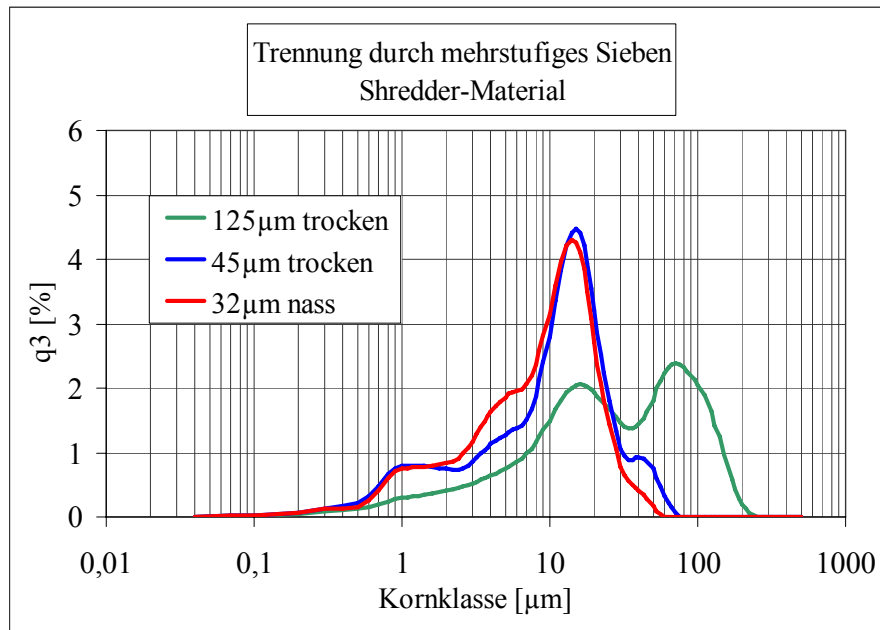


Abb. 4.10: Vergleich der Verteilungsdichtefunktionen von Shredder-Feingütern

Die Korngrößenverteilungen gehen wie bei den Siebreihen mit trockener Siebung mittels Kroosher[®]-Verfahren, siehe Kapitel 4.2.1.2, über die durch Maschenweite eingesetzte Trenngrenze hinaus. Das erzeugte Feingut weist im Feinstkorngrößenbereich eine Trennschärfe auf, die mit der aus der trockenen Siebung mit 25 μm vergleichbar ist. Die Anwesenheit des Fehlkornanteils im Leuchtstoffgemisch ist offensichtlich nicht zu vermeiden. Das Leuchtstoffgemischausbringen bei einer Siebung mit dem Drahtsiebgewebe der Größe 32 μm beträgt 39 ± 3 % für Kapp-Trenn- und 33 ± 3 % für Shredder-Material. Die jeweiligen Abweichungen lassen sich durch Entmischungen bei der Probennahme und Fehler bei der Probenteilung erklären.

Aus den Abbildungen 3.1 und 3.3 lässt sich entnehmen, dass höchstens 5 % der Leuchtstoffpartikel der Dreibandenleuchtstoffe und ca. 10 % der Halophosphate im Korngrößenbereich zwischen 20 μm und 30 μm liegen. Infolgedessen kann ein Drahtsieb mit 20 μm Maschenweite als letzte Siebstufe angewendet werden, ohne dabei einen relevanten Partikelverlust der Dreibandenleuchtstoffe im Rückstand zu erhalten. Die Maschenweite 20 μm ist die feinste durch ISO 565 standardisierte Öffnungsweite. Im letzten feinen Klassierprozess, nachdem bereits die scharfen Glassplitter entfernt worden sind, ist auch die Verwendung eines Nylongewebes mit Maschenweite 32 μm möglich. In den **Abbildungen 4.11 und 4.12** sind exemplarisch Verteilungsdichtefunktionen der Kapp-Trenn- und Shredder-

Leuchtstoffgemische nach den verschiedenen nassen Siebprozessen (Draht-, Nylongewebe mit Maschenweite 32 μm und Drahtgewebe mit 20 μm) gegenübergestellt.

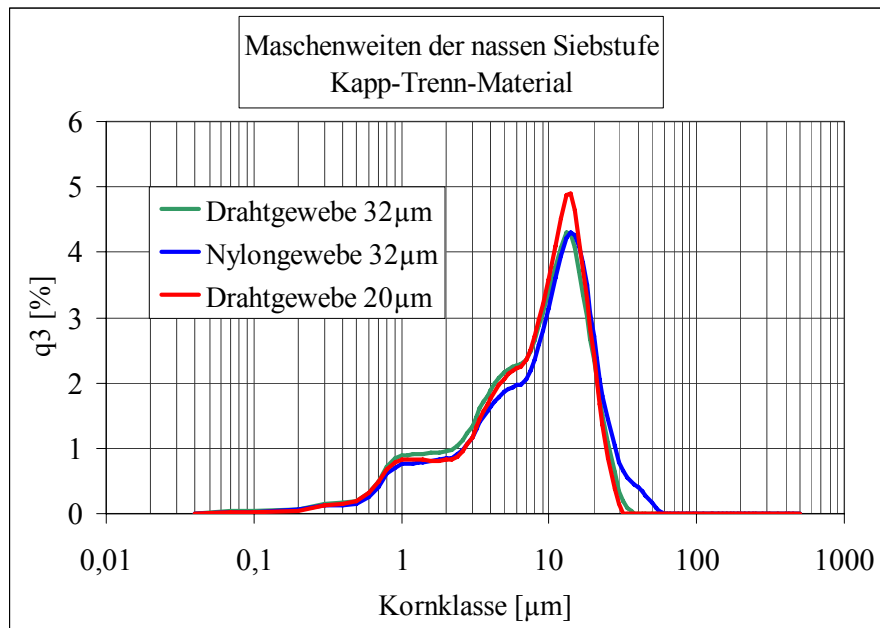


Abb. 4.11: Vergleich der Verteilungsdichtefunktionen der Leuchtstoffgemische aus Kapp-Trenn-Material nach verschiedenen nassen Siebprozessen

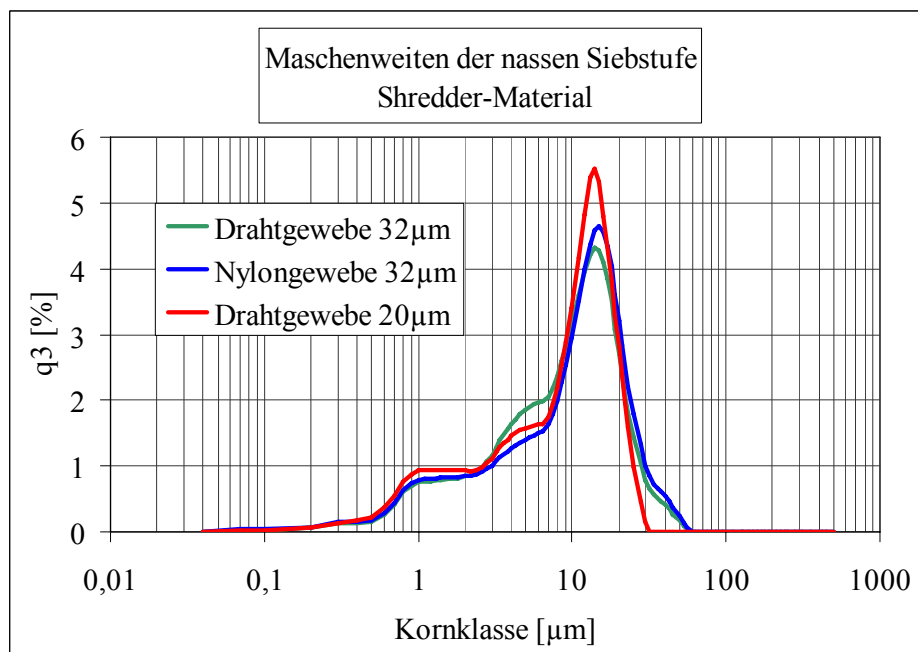


Abb. 4.12: Vergleich der Verteilungsdichtefunktionen der Leuchtstoffgemische aus Shredder-Material nach verschiedenen nassen Siebprozessen

Abbildung 4.11 zeigt, dass sich die mit dem 32 µm und 20 µm Drahtgewebe erzielten Kapp-Trenn-Kornverteilungen größtenteils in ihren Kurvenverläufen überlappen. Demzufolge weisen beide Feingüter eine vergleichbare Körnungsqualität auf. Die drei Verteilungsdichtefunktionen des Leuchtstoffgemisches aus Shredder-Material unterscheiden sich deutlich, vgl. Abb. 4.12. Besonders offensichtlich wird dies bei der Kornverteilung des Feinguts, das mit 32 µm Nylongewebe gesiebt wird. Die Bewegungen und der Druck des Siebgutes auf das Nylongewebe führen stellenweise zu einer Aufweitung der Maschen, so dass größere Partikel das Sieb passieren können. Die Senkung der Trennschärfe einer Nasssiebung von 32 µm auf 20 µm trägt zur Verringerung des Leuchtstoffgemischsausbringens um 4 % für Kapp-Trenn- bzw. 2 % für Shredder-Material bezogen auf die ganze Aufgabemasse bei. Die Ergebnisse des Grobgutausbringens bei Maschenweiten 125 µm, 45 µm und 32 µm bzw. 20 µm sind in der folgenden **Tabelle 4.4** zusammengefasst.

Tab. 4.4: Die Ergebnisse der Grobgutausbringung bei der mehrstufigen Siebung

Maschenweite [µm]	Grogutausbringen bei der mehrstufigen Siebung [%]		
	Kapp-Trenn-Material	Shredder-Material	Abweichung
125	34	32	±3 %
45	23	32	
32	4	3	
20	6	6	

Der wesentliche Unterschied zeigt sich auf dem 45 µm-Sieb. Hier beträgt der Rückstand beim Kapp-Trenn-Material 23 % und beim Shredder-Material 32 %. Die anderen Werte sind vergleichbar. Im Allgemeinen lässt sich aussagen, dass bei der mehrstufigen Siebung ca. 70 % des Materials als Grobgut abgetrennt wird.

Hinsichtlich einer verfahrenstechnischen Umsetzung ist zwischen der trocken und nass betriebenen Siebklassierung zu entscheiden. Der technische brauchbare Trennschnitt von 25 µm bei der trockenen und 32 µm bei der nassen Siebung ist vergleichbar. Lediglich die nasse Klassierung mit 20 µm bringt eine höhere Anreicherung. Die Nachteile der nassen Siebprozesse sind aber neben dem Trennaufwand der Wasserverbrauch und die Aufbereitung des kontaminierten Abwassers. Aus diesem Grund ist bei der mechanischen Aufbereitung im großtechnischen Maßstab der trockenen Siebung mit dem Kroosher[®]-Verfahren der Vorzug zu geben.

4.3 Thermische Aufbereitung

Die Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffabfälle sind durch Quecksilber kontaminiert. Die für die Abtrennung der Quecksilberreste eingeführten Standardverfahren sind die thermische bzw. nass chemische Behandlung. Nach der Analyse der ökologischen und ökonomischen Aspekte beider Verfahren, hauptsächlich wegen der erforderlichen Beseitigung des bei dem nassen Prozess anfallenden Abwassers, wird zugunsten der thermischen Behandlung entschieden. Der hierbei erreichte Stand der Technik erlaubt eine sichere Einhaltung der strengen Emissionsbeschränkungen der Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz und gewährleistet damit einen Betrieb ohne merkliche Umweltbelastungen. Darüber hinaus ist es möglich, die im Alt-Leuchtstoff vorhandenen organischen Restbestandteile (Kitt, Bindemittel) mit Hilfe der thermischen Behandlung abzutrennen.

Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen Untersuchungen zur thermischen Abtrennung der Quecksilberreste aus den Leuchtstoffabfällen. Die vorgenommenen Versuche haben die Bestimmung der optimalen Bedingungen (Temperatur, Atmosphäre) der thermischen Behandlung, die einen bestmöglichen Quecksilber-Abtrennungsgrad ermöglichen, zum Ziel. Im Folgenden wird auch dabei die Wirkung der Temperatur auf die Abtrennung der organischen Restbestandteile aus den Leuchtstoffgemischen geprüft.

4.3.1 Abtrennung von Quecksilber

Die Kontamination der Leuchtstoffabfälle mit Quecksilber liegt hauptsächlich in Form des metallischen Quecksilbers vor. Die Quecksilbergehalte in unbehandelten Alt-Leuchtstoffen sind aus der Tabelle 4.1 zu entnehmen und betragen 266 µg/g für Kapp-Trenn- und 1193 µg/g für Shredder-Material. Metallisches Quecksilber haftet an den Körnern des Alt-Leuchtstoffs und wird zusammen mit den Grobgutpartikeln während der Siebung vom Feingut abgetrennt. Nach den verschiedenen Siebprozessen wird im Feingut die Quecksilbermenge mittels Kaltdampf-Atom-Absorptionspektrometrie FIAS 400 SN 4089 der Firma Perkin Elmer analysiert. In **Abbildung 4.13** und im **Anhang 4** sind die ermittelten Hg-Gehalte im ungesiebten Alt-Leuchtstoff sowie in den unterschiedlichen Feingütern des Kapp-Trenn- und Shredder-Materials gegenübergestellt.

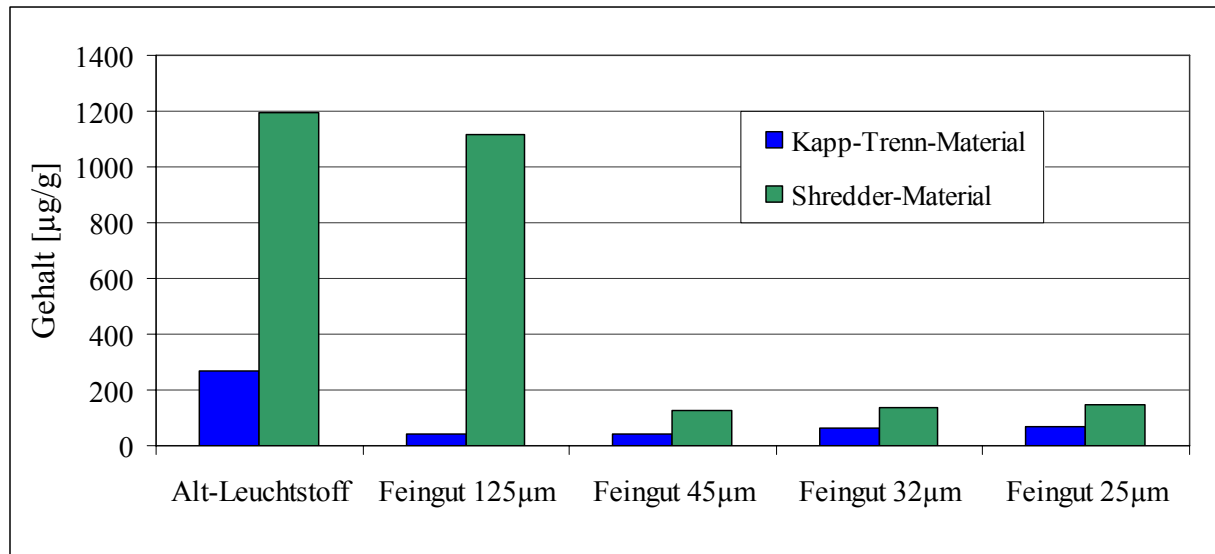


Abb. 4.13: Vergleich der Quecksilbergehalte im Alt-Leuchtstoff und in verschiedenen Feingütern des Kapp-Trenn- und Shredder-Materials

Aus der Abbildung 4.13 lässt sich ersehen, dass in allen Fällen das Shredder-Material stärker mit Hg kontaminiert ist. Wie aus der Tabelle 4.4 im Kapitel 4.2.2. zu entnehmen ist, tragen die Siebstufen 125 µm und 45 µm zur Abtrennung von ca. 60 Gew.-% des Grobguts bei. Analog zu diesem Prozess verläuft ebenfalls die Quecksilberseparation. Das mit 45 µm gesiebte Feingut weist einen Hg-Gehalt auf, der mit den Quecksilberkonzentrationen in den feineren Feingütern 32 µm (Nasssiebung) und 25 µm (Trockensiebung) vergleichbar ist. Der geringste Quecksilbergehalt wird mit 44 µg/g im 45 µm-Feingut des Kapp-Trenn-Materials gefunden. Im Shredder-Material der gleichen Kornfraktion beträgt der Wert 127 µg/g.

Obwohl die durchgeführten Siebprozesse die metallischen Quecksilberreste größtenteils vom Feingut abtrennen, ist die Quecksilberkontamination noch so hoch, dass sie die nachfolgenden Behandlungsprozesse wesentlich beeinträchtigt. Während der nassen Siebung lässt es sich nicht vermeiden, dass auch die Suspension mit Quecksilberresten kontaminiert wird. Nach der Trennung des Feinguts wird im verbliebenen Filtrat die Quecksilberkonzentration mit dem Kaltdampf-Atom-Absorptionspektrometer FIAS 400 SN 4089 der Firma Perkin Elmer analysiert. Die nachgewiesenen Quecksilberkonzentrationen überschreiten sowohl im Kapp-Trenn- als auch im Shredder-Filtrat deutlich den in der Abwasserverordnung festgesetzten Quecksilbergrenzwert im Abwasser von 0,05 mg/L [40], siehe **Tabelle 4.5**, so dass die Suspension als Sonderabfall entsorgt werden muss.

Tab. 4.5: Ermittelte Quecksilberkonzentrationen im Filtrat nach den nassen Siebungen der Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Materialien

	Kapp-Trenn-Filtrat	Shredder-Filtrat
Quecksilberkonzentration [mg/L]	0,55	1,24

Zur Verminderung des Quecksilbergehaltes im Alt-Leuchtstoff werden thermische Abtrennungsversuche vorgenommen. Zu diesem Zweck werden jeweils ca. 50 g Leuchtstoffgemischproben aus Kapp-Trenn- und Shredder-Material so in Schalen verteilt, dass die Schichtdicke ca. 10 mm beträgt. Anschließend werden sie bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C für 5 Stunden geglüht. Oberhalb des Siedepunktes von Quecksilber von 356 °C verdampft metallisches Quecksilber. Der aufgefangene Hg-Dampf wird anschließend aus der gasförmigen Phase durch Abkühlung kondensiert. Die Quecksilberbestandteile, Quecksilberdampf und am Leuchtstoffpartikel anhaftendes metallisches Quecksilber lassen sich danach sehr einfach und wirkungsvoll aus der Atmosphäre abscheiden, so dass giftige Quecksilberemissionen damit ausgeschlossen werden. Die Abtrennungsversuche werden sowohl in Luft- als auch in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Stickstoff ist ein Inertgas und soll die Oxidation des Quecksilbers verhindern. Als Ziel wird eine Quecksilbermenge von 1 µg/g im Leuchtstoffpulver festgesetzt.

Die ersten Versuche zur thermischen Quecksilberabtrennung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Atmosphäre werden mit Alt-Leuchtstoff durchgeführt. Die **Abbildungen 4.14** und **4.15** zeigen die Ergebnisse für die beiden Materialien.

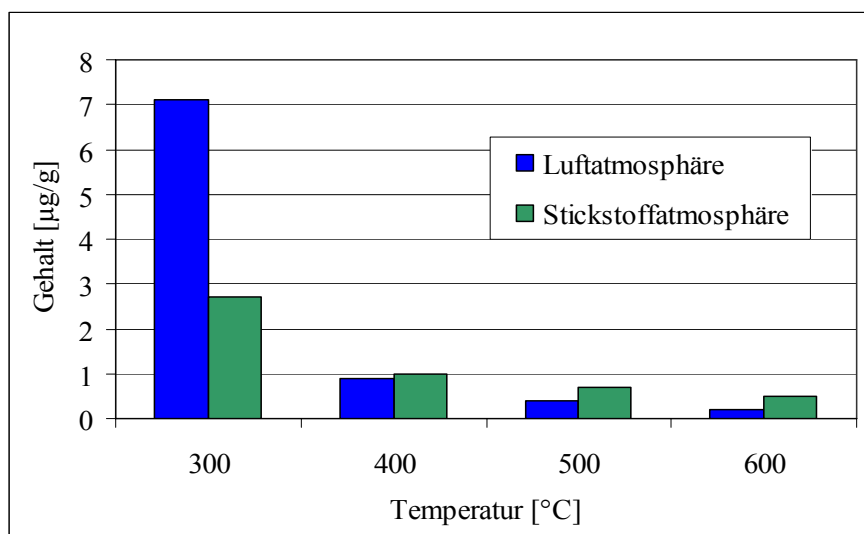


Abb. 4.14: Quecksilbergehalt im Kapp-Trenn-Alt-Leuchtstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre

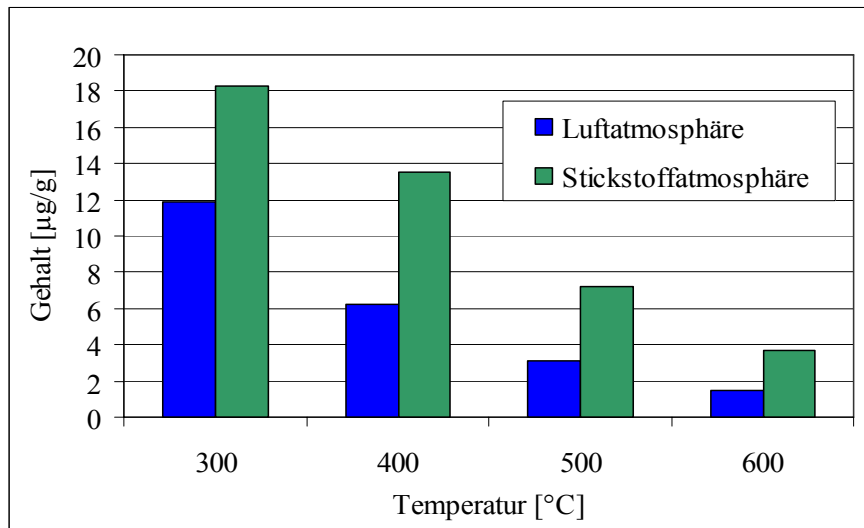


Abb. 4.15: Quecksilbergehalt im Shredder-Alt-Leuchtstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre

Die Ergebnisse zeigen, dass sich in Luftatmosphäre, unabhängig vom Hg-Ausgangsgehalt, ein effizienter Abtrennungsgrad erreichen lässt. Bei der Behandlung des Kapp-Trenn-Materials wird die Zielgrenze von $1 \mu\text{g/g}$ Quecksilber schon bei Temperaturen von 400°C in Luftatmosphäre erreicht, bei Shredder-Material werden dagegen 600°C benötigt. In Stickstoffatmosphäre wird die $1 \mu\text{g/g}$ -Grenze nur bei Kapp-Trenn-Material bei Temperaturen über 500°C erreicht. Vermutlich wird durch die Verfestigung des unbehandelten Shredder-Materials die Hg-Verdampfung wesentlich erschwert. Durch Destillation des Shredder-Materials in einem Drehrohrföfen (Trommel- oder Retortenofen) wird es aufgelockert und der Zeit- und Energieaufwand reduziert. Um die vorgeschriebene Grenze von $1 \mu\text{g/g}$ Hg auch in Stickstoffatmosphäre zu erreichen, wird eine längere Behandlungszeit benötigt, so dass dieser Prozess energieintensiver ist als die Behandlung in Luftatmosphäre.

Die nächsten Versuche zur thermischen Abtrennung von Quecksilber werden mit Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Feingut aus der Siebung mit $45 \mu\text{m}$ vorgenommen. Die Versuchsergebnisse sind wiederum in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre in den folgenden **Abbildungen 4.16** und **4.17** dargestellt.

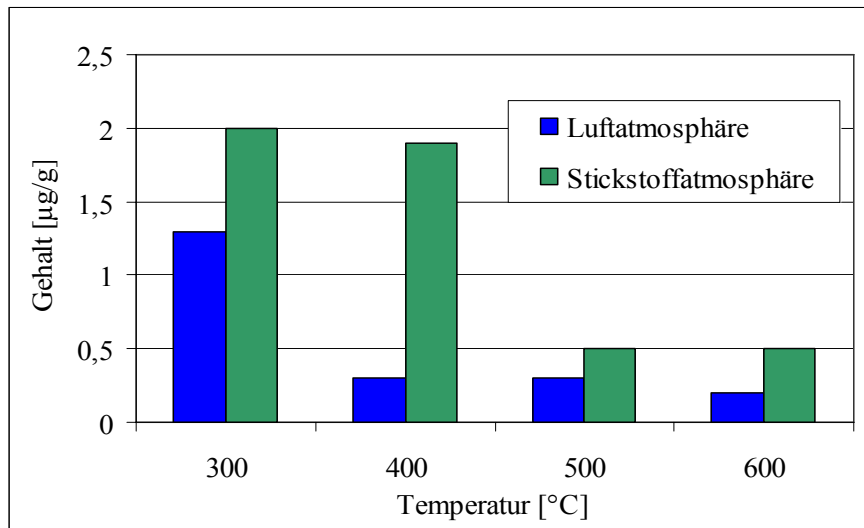


Abb. 4.16: Quecksilbergehalte im Kapp-Trenn-Material der Fraktion < 45 µm in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre

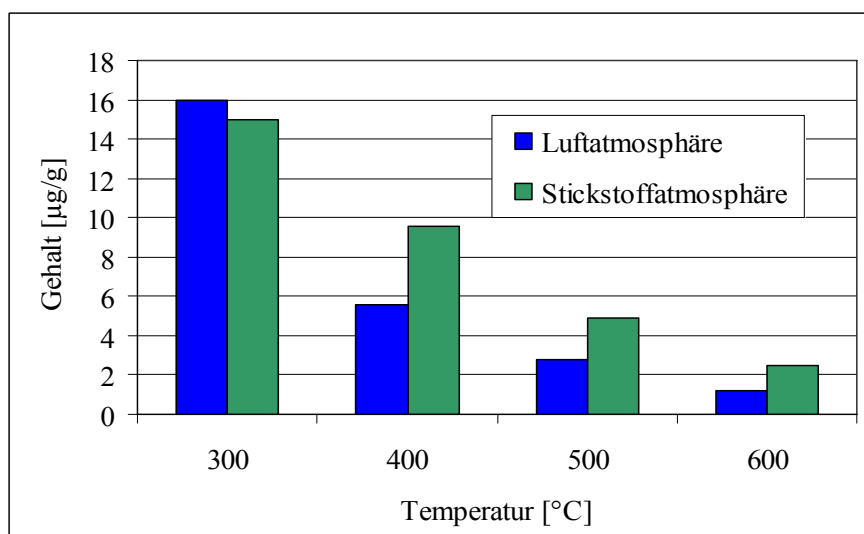


Abb. 4.17: Quecksilbergehalte im Shredder-Material der Fraktion < 45 µm in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre

Aus den Abbildungen 4.14 und 4.15 lässt sich ersehen, dass die festgelegte Quecksilberkonzentration von 1 µg/g im Kapp-Trenn-Feingut bereits bei 400 °C sowohl in Luft- als auch Stickstoffatmosphäre erreicht wird. Das Shredder-Feingut erfordert den Einsatz von höheren Temperaturen; hier wird bei einer Temperatur von 600 °C das Material ausreichend dekontaminiert. Die Abbildungen machen deutlich, dass wirkungsvolle Quecksilberabscheidung aus dem Material in meisten Fällen in Luftatmosphäre stattfindet.

Durch Entquicklung der Fraktion $< 45 \mu\text{m}$ lässt sich die Kontaminierung der Suspension bei der eventuellen nachfolgenden nassen Siebung bzw. chemischen Behandlung vermeiden. Die Masse des zur Quecksilberabtrennungsanlage zugeführten Materials wird durch vorgeschaltete Siebprozesse verringert. Die Tatsache hat einen Einfluss auf den energetischen Aufwand bei der thermischen Behandlung und führt zur Senkung der Entquicklungskosten.

Bei der Aufarbeitung quecksilberfreier Leuchtstoffabfälle fallen ungefährliche Restprodukte an, die nicht mehr als Sondermüll deponiert werden. Um die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses abzuschätzen, müssen die Destillations- und Deponiekosten verglichen werden.

4.3.2 Abtrennung von organischen Restbestandteilen

Organische Restbestandteile im Alt-Leuchtstoff können in Form von Kitt- und Bindemittelresten vorliegen. Das Bindemittel stammt nur von nicht ausgeheizten Leuchtstofflampen, das heißt, von Fehlprodukten und nicht von gebrannten Lampen aus dem Rücklauf. Im Folgenden werden die quantitative Analyse der organischen Bestandteile und deren Abtrennung vom Alt-Leuchtstoff beschrieben.

Bei der nassen Siebung mit dem Sieb $32 \mu\text{m}$ wird die Shredder-Suspension problemlos durch die Siebfläche transportiert. Die in wässriger Suspension dispergierten Partikel setzen sich relativ schnell ab, so dass die Suspension nach 24 Stunden wasserklar ist. Bei der nassen Siebung des Kapp-Trenn-Materials mit dem Sieb $32 \mu\text{m}$ baut sich auf dem Siebbelag dagegen eine dichte Schicht auf, die den Trennprozess deutlich verlangsamt. Das Kapp-Trenn-Feingut braucht etwa doppelt so lange, setzt nach dieser Sedimentationszeit nicht vollständig ab, und das Dispergierfluidum bleibt noch bräunlich gefärbt (siehe **Abbildung 4.18**).

Die Dispergierfluida werden vorsichtig von der festen Phase abdekantiert und die Kohlenstoffgehalte im abgesetzten Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Feingut bestimmt. Sie betragen entsprechend 1,67 Gew.-% im Kapp-Trenn- und 0,53 Gew.-% im Shredder-Feingut. Aus diesen Werten lässt sich folgern, dass die organischen Komponenten im Kapp-Trenn-Feingut im Vergleich zu Shredder-Feingut stärker angereichert sind.



Abb. 4.18: Bräunlich gefärbtes Dispergierfluidum und unvollständig abgesetztes Kapp-Trenn-Feingut nach 24 Stunden Sedimentationszeit

Um die nicht abgesetzten Partikel von dem Dispergierfluidum zu trennen, wird es zentrifugiert. Die dabei ermittelte Masse des Zentrifugenguts des Kapp-Trenn-Materials beträgt ca. 0,1 Gew.-% der abgesetzten Feingutmasse. Beim Zentrifugieren des Shredder-Dispergierfluidums werden keine weiteren Partikel gefunden. Das mittels Zentrifuge abgetrennte Shredder-Dispergierfluidum hat eine Viskosität von Wasser, so dass angenommen wird, dass sich kein organisches Bindemittel mehr in der Suspension befindet. Das Kapp-Trenn-Dispergierfluidum hat dagegen eine etwas erhöhte Viskosität, die auf Reste von organischem Bindemittel zurückgeführt werden.

Anschließend werden vom gesonderten Kapp-Trenn-Zentrifugengut der Seltenen Erden- und Kohlenstoffgehalt bestimmt. Wie bereits im Kapitel 4.1.2 erwähnt, wird zur Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehalts (incl. CO_3^{2-}) die IR-Analyse mit Infrarot-Spektrometer Spectrum One FTIR der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Der gesamte Kohlenstoffgehalt charakterisiert sowohl organisches Bindemittel als auch Carbonate aus dem Kittanteil. Die Seltenen Erden werden mit ICP-Spektrometer Varian VISTA-Pro Axial der Firma Varian bestimmt. Die analysierten Werte sind in **Tabelle 4.6** zusammengestellt.

Tab. 4.6: Gehalt an Seltenen Erden und Kohlenstoff im Zentrifugengut des Kapp-Trenn-Materials

Analysierte Elemente	Gehalt im Kapp-Trenn-Zentrifugengut [Gew.-%]
Kohlenstoff (incl. CO_3^{2-})	1,106
Yttrium	0,338
Europium	0,016
Cer	< 0,001
Terbium	< 0,001
Gadolinium	0,002

Aus den in der Tabelle 4.6 gezeigten relativ hohen Gehalten an Yttrium und Europium im Kapp-Trenn-Zentrifugengut wird gefolgert, dass es aus Rotleuchtstoffpartikeln zusammengesetzt wird. Der Rotleuchtstoff weist auch unter den Dreibandenleuchtstoffen die kleinste mittlere Korngröße auf (siehe Tabelle 3.1). Aus dem hohen Gehalt an Kohlenstoff im Zentrifugengut geht deutlich hervor, dass die im Dispergierfluidum schwebenden feinen Partikel auch die von Kitt- sowie Bindemittelresten sind. Für die Teilchenbewegung in Fluiden gilt folgendes: Je kleiner und je spezifisch leichter ein Teilchen ist, desto eher wird sein Verhalten, z.B. seine Bewegungsbahn durch Widerstandskräfte bestimmt. Größere und spezifisch schwerere Teilchen folgen eher den Massenkräften [32]. Die Anwesenheit des Bindemittels in der wässrigen Kapp-Trenn-Suspension verändert ihre Eigenschaften so weit, dass die feinen Partikel statt zu sedimentieren, im Dispergierfluidum schweben.

Die organischen Bestandteile im Kapp-Trenn-Material (Kitt- und Bindemittelreste) können anschließend mittels thermischer Trennung aus dem Leuchtstoffgemisch entfernt werden. Zu diesem Zweck werden jeweils ca. 4000 g Leuchtstoffgemischproben aus Kapp-Trenn- und Shredder-Material so in Schalen verteilt, dass die Schichtdicke ca. 100 mm beträgt. Anschließend werden sie bei 600 °C für 12 Stunden geglüht. Nach dieser Zeit wird das verbliebene Leuchtstoffgemisch gewogen. Es ergibt sich ein Materialverlust von 11,0 Gew.-% von Kapp-Trenn- und von 2,0 Gew.-% von Shredder-Material. Durch IR-Analyse des Leuchtstoffgemischs kann keine nachweisbare Menge an Kohlenstoff gefunden werden. Bei den durchgeführten Versuchen hat sich gezeigt, dass bei der Temperatur von 600 °C die vollständige Umwandlung der organischen Stoffe in Kohlendioxid und Wasser erfolgt. Die organischen Bestandteile können also im Zuge der Quecksilberabtrennung entfernt werden.

4.4 Charakterisierung der mechanisch und thermisch aufbereiteten Materialien

Ein mechanisch und thermisch aufbereitetes Material wird im Folgenden als Leuchtstoffgemisch bezeichnet. Das so genannte Leuchtstoffgemisch ist die feinste Siebfraction, die mit den Maschenweiten 32 μm , 25 μm und 20 μm erzeugt wird und größtenteils aus den leuchtfähigen Komponenten besteht. Der Rest sind sehr feine Glaspartikel und andere Verunreinigungen, deren Korngröße der des Leuchtstoffs entspricht. Die Charakterisierung des Leuchtstoffgemisches, insbesondere die Ermittlung der Zusammensetzung der im Leuchtstoffgemisch vorliegenden Verbindungen und des prozentualen Anteils der Seltenen Erden sowie Untersuchung der vorhandenen Verunreinigungen, gehören zu wichtigsten Kriterien bei der Auswertung eines Siebvorganges.

Um einen ersten Eindruck über den Anteil der leuchtfähigen Komponenten im Leuchtstoffgemisch zu erhalten, wird es unter dem UV-Licht-Mikroskop ProgResTM C10^{PLUS} der Firma Zeiss bei 400facher Vergrößerung betrachtet. Die UV-Strahlung regt die Leuchtstoffpartikel an, die im für jede Verbindung eigenen spezifischen Spektrum (YOE-rot, BAM-blau, CAT-grün) emittieren. Bei hoher Vergrößerung sind sie als leuchtende Körner zu sehen, die einen Hintergrund für die nicht leuchtenden schwarzen Glaspartikel darstellen (siehe **Abbildung 4.19**).

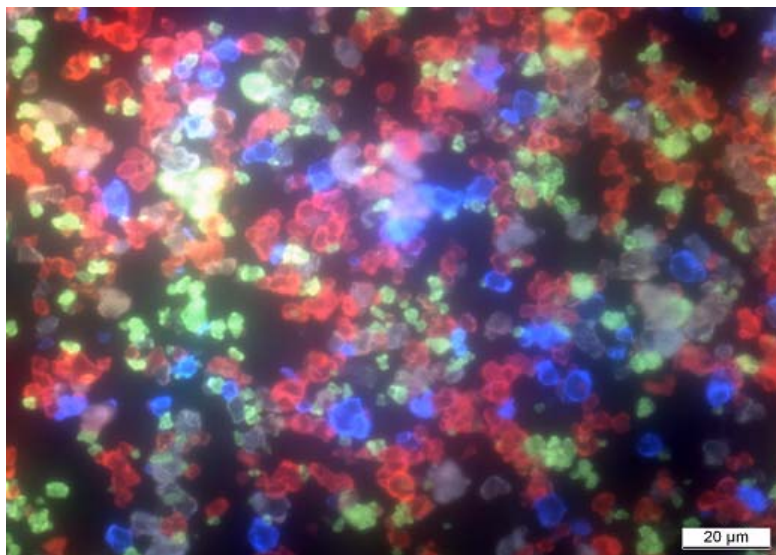


Abb. 4.19: Aufnahme von mit UV-Licht Mikroskop analysiertem Leuchtstoffgemisch, rot strahlende YOE-, blau strahlende BAM-, grün strahlende CAT-Partikel (400-fache Vergrößerung)

Zur genauen Charakterisierung des Leuchtstoffgemisches dienen folgende Kenngrößen:

- REM- und EDX-Analyse,
- Spektralanalyse,
- Gehalt an Seltenen Erden.

4.4.1 REM- und EDX-Analyse

Zur genauen mikrostrukturellen Untersuchung der Leuchtstoffgemische und der Rückstände wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) kombiniert mit der Energiedispersiven Röntgenanalytik (EDX) der Firma Zeiss (Supra 35) angewendet. Dieses klassische Verfahren zur Werkstoffcharakterisierung ist zur Analyse der Oberflächenmorphologie [41] sowie in Kombination mit EDX zur Identifikation einzelner Elemente geeignet. REM-Aufnahmen weisen im Vergleich zu lichtmikroskopischen Bildern eine wesentlich höhere Schärfentiefe und Ortsauflösung auf. Da die Leuchtstoffpartikelgeometrie bekanntermaßen kugelig ist, ist eine schnelle Identifizierung der Leuchtstoff- und Verunreinigungsteilchen möglich. Mittels EDX werden dann die einzelnen Teilchen nach ihrer elementaren Zusammensetzung analysiert.

Sämtliche REM-Aufnahmen der mit den Maschenweiten 32 μm , 25 μm und 20 μm erzeugten Leuchtstoffgemische sowie der entsprechenden Rückstände sind im **Anhang 5** zusammengestellt. In diesem Kapitel werden einige Merkmale vorgestellt, die in Leuchtstoffgemischfraktionen zu finden sind und die feinste Phase darstellen. Die folgenden in den **Abbildungen 4.20a** und **4.20b** vorgestellten REM-Aufnahmen zeigen Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemische, die bei 25 μm gesiebt wurden.

Die folgenden REM-Untersuchungen dienen vor allem zur Kontrolle der Qualität der Leuchtstoffgemische. Da in beiden Fällen überwiegend kugelige Partikel zu erkennen sind, handelt es sich in der Mehrheit um Leuchtstoffpartikel. Die Partikel mit unregelmäßiger Geometrie sind Fremdkörner wie Glassplitter. Sie bilden den so genannten Verunreinigungsanteil. Die Menge, Art und Form der Verunreinigungspartikel sind stark chargenabhängig. Es ist unmöglich, anhand der exemplarischen REM-Aufnahmen eindeutige Schlussfolgerungen bezüglich der Qualität des Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemisches zu ziehen.

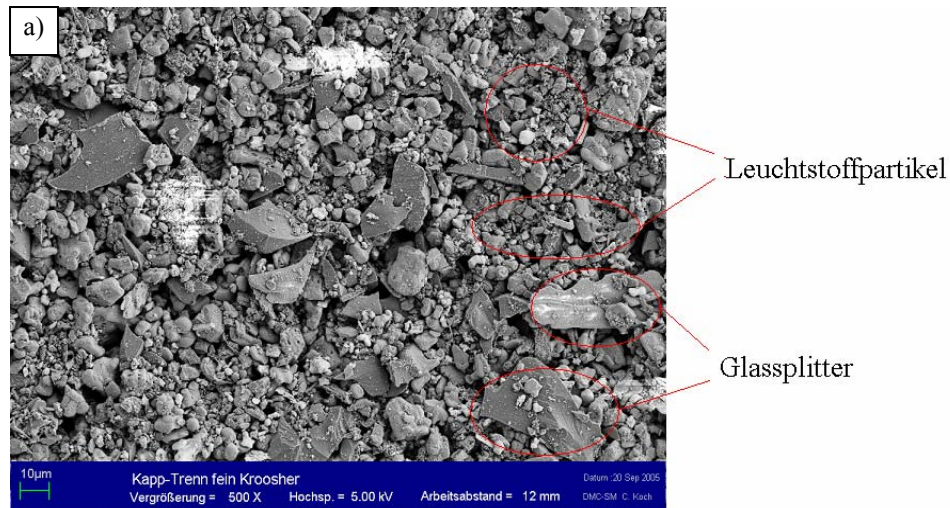


Abb. 4.20a: REM-Aufnahmen von mit 25 µm gesiebttem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch (Aufnahme in 500-facher Vergrößerung)

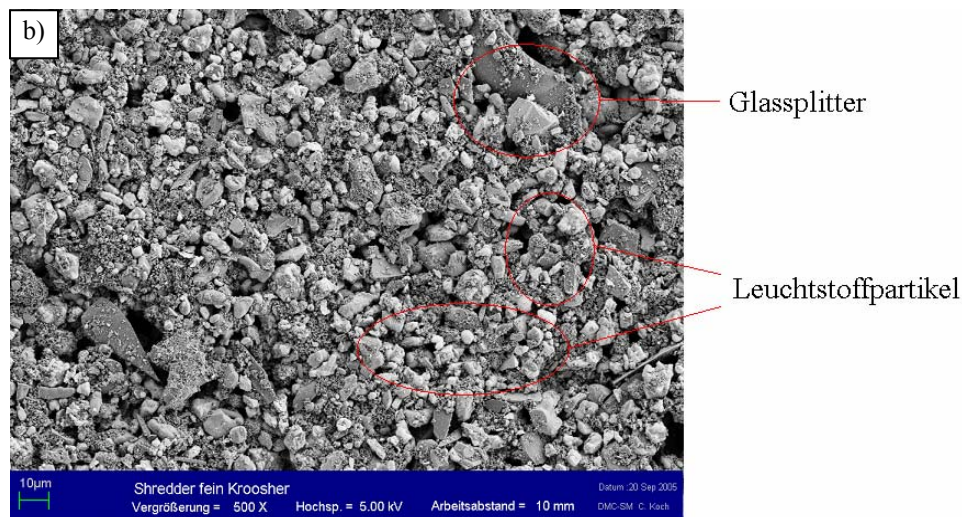


Abb. 4.20b: REM-Aufnahmen von mit 25 µm gesiebttem Shredder-Leuchtstoffgemisch (Aufnahme in 500-facher Vergrößerung)

Im untersuchten Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch sind die groben Verunreinigungen besser zu erkennen als im Shredder-Leuchtstoffgemisch, das eine etwas homogenere Korngrößenverteilung aufweist. Bei der genauen Betrachtung der Fremdkörner fallen vor allem die Partikel mit länglicher Form auf. Es handelt sich hierbei um die Glassplitter, die der Hauptbestandteil des Verunreinigungsanteils sind. Diese Teilchen passieren das Sieb mit ihrem kleinsten Querschnitt. Das Messgerät Lasergranulometer CILAS 1064 der Firma Quantachrome dagegen registriert sie als kugelförmige Partikel. Wenn dabei die Länge der

Partikel gemessen wird, liefert die Dichteverteilungskurve ein Ergebnis deutlich oberhalb der eingesetzten Maschenweite. In den **Abbildungen 4.21a** und **4.21b** sind exemplarisch Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemische mit mehreren Glassplittern dargestellt.

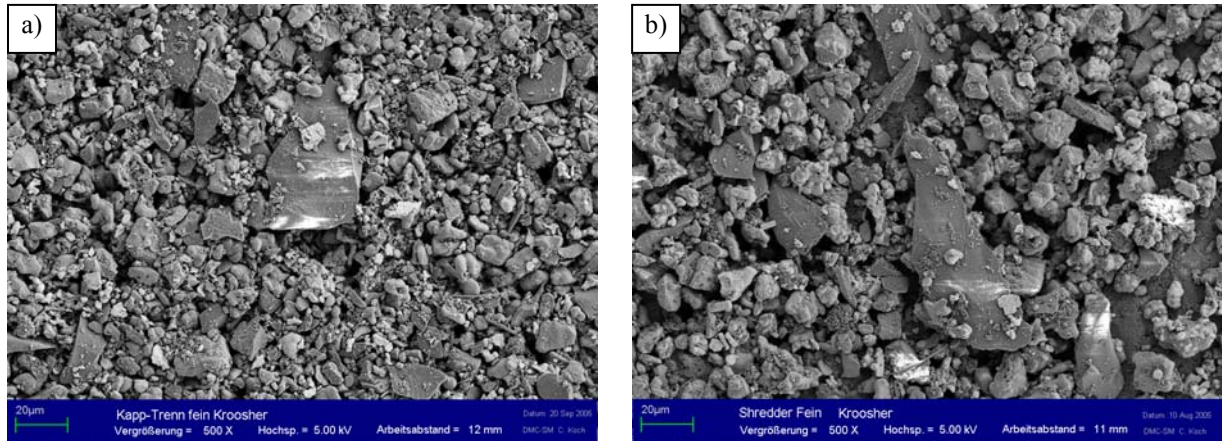


Abb. 4.21: REM-Aufnahmen von mit 25 µm gesiebttem a) Kapp-Trenn- und b) Shredder-Leuchtstoffgemisch mit gesondertem Glaspartikel (beide Aufnahmen in 500-facher Vergrößerung)

Die beiden folgenden **Abbildungen 4.22a** und **4.22b** zeigen REM-Aufnahmen vom Shredder-Leuchtstoffgemisch mit weiteren Verunreinigungen in unterschiedlicher Auflösung. Zwei Körner, die eine ähnliche Größe und kantige Form aufweisen, werden außerdem mittels EDX analysiert. Die zugehörigen EDX-Spektren sind in **Abbildungen 4.23a** und **4.23b** dargestellt.

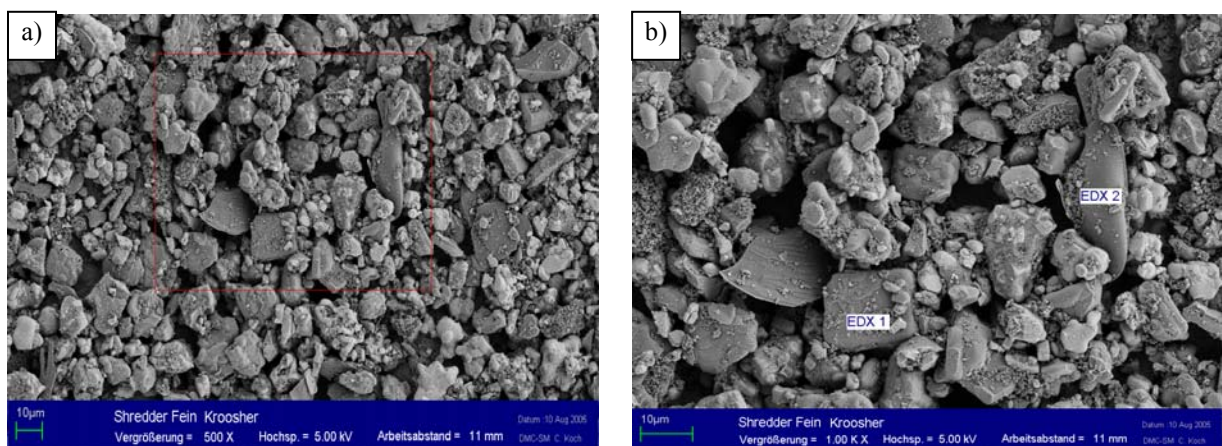


Abb. 4.22: REM-Aufnahmen von mit 25 µm gesiebttem Shredder-Leuchtstoffgemisch
a) 500-fache Vergrößerung, b) 1000-fache Vergrößerung

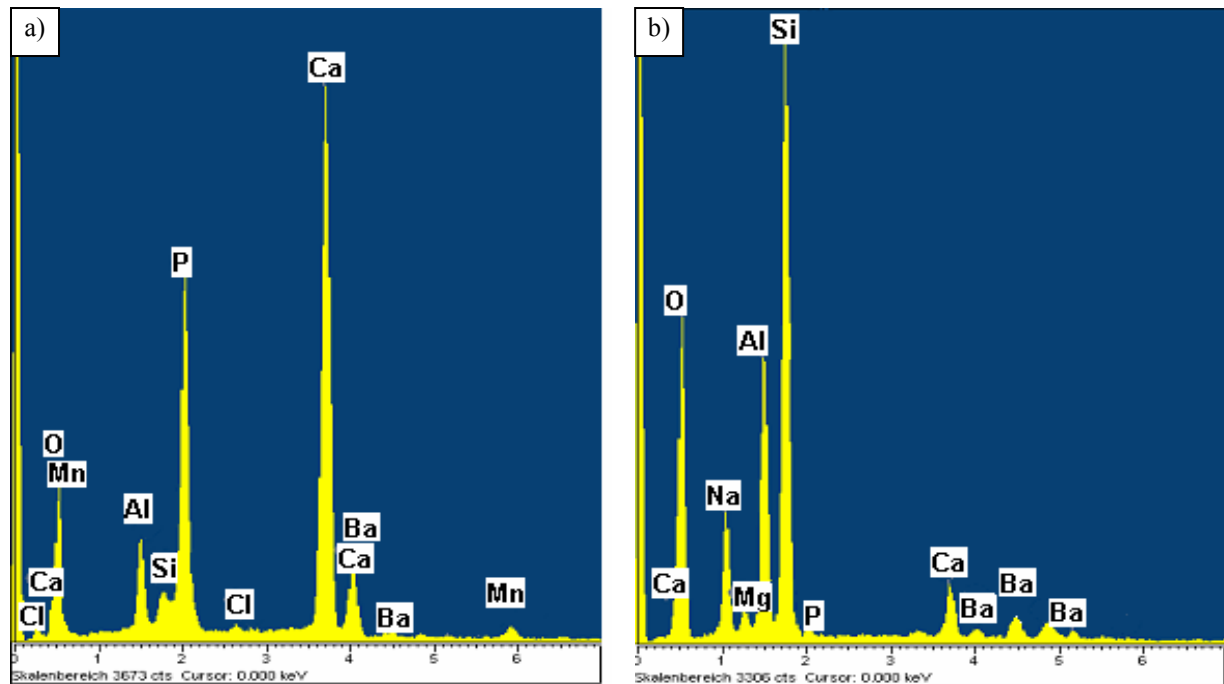


Abb. 4.23: EDX-Spektren der in der REM-Aufnahme Abb. 4.22b mit a) EDX 1, b) EDX 2 gekennzeichneten Partikel

Die EDX-Analyse (EDX 1) zeigt besonders hohe Konzentrationen an Calcium (Ca) und Phosphor (P) sowie die Anwesenheit von Mangan (Mn) und Chlor (Cl). Bei diesem Korn handelt es sich eindeutig um Halophosphat. Die elementare Zusammensetzung des zweiten Partikels (EDX 2) dagegen ist völlig anders. Die hohen Gehalte an Silizium (Si) sowie Natrium (Na), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Calcium (Ca) und Barium (Ba) sind eindeutig einem Glassplitter zuzuordnen. Die typische Zusammensetzung von Lampenkolbengläsern ist im **Anhang 3** zu finden. Oben dargestellte Aufnahmen zeigen, dass sich im Leuchtstoffgemisch zahlreiche Verunreinigungskörner befinden, die der Leuchtstoffpartikelgröße entsprechen und mit den eingesetzten Klassierprozessen nicht völlig abgetrennt werden können. Diese mangelnde Selektivität gegenüber den Verunreinigungen ist das Hauptproblem bei der mechanischen Aufbereitung der Leuchtstoffabfälle.

Der Verunreinigungsanteil ist im mit dem Nylongewebe 32 μm gesiebten Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemisch besonders groß. Die Begründung dafür erfolgte bereits im Kapitel 4.2.2. Die Sieböffnungen des Nylongewebes weisen infolge der Bewegungen des Siebes und unter dem Druck der Siebmasse unterschiedliche Maschenweiten auf. Für Alt-Leuchtstoff ist das Gewebe nicht geeignet, so dass die entsprechenden Leuchtstoffgemische nicht weiter untersucht werden.

Neben dem Feingut wird auch das Grobgut mittels REM-Monitor nach der Anwesenheit feiner Leuchtstoffpartikel durchsucht. Die REM-Aufnahme in **Abbildung 4.24** zeigt feine Partikel (Größe ca. 2 μm), die am Grobgutkorn anhaften. Weitere REM-Aufnahmen sind im **Anhang 5** zu finden. Es zeigt sich, dass die feinen Partikel in den untersuchten Grobgütern in sehr geringen Mengen vorkommen.

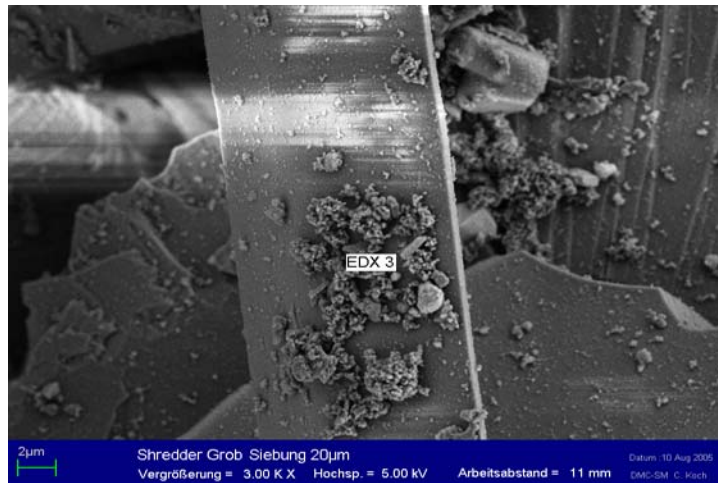


Abb. 4.24: Grobgutkorn mit anhaftenden feinen Partikeln (Shredder-Material, bei 20 μm gesiebt, in 3000-facher Vergrößerung)

Einige feine Partikel werden mittels EDX analysiert. Das Prüfergebnis der EDX 3-Analyse ist in **Abbildung 4.25** zu finden.

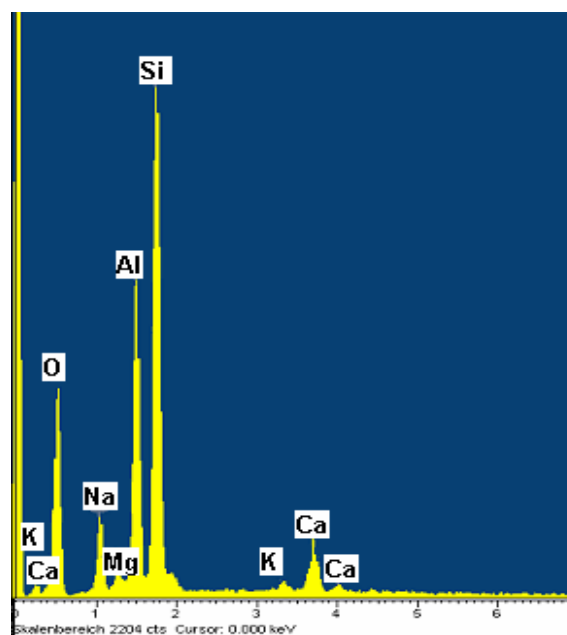


Abb. 4.25: EDX-Spektrum der am Grobgutkorn anhafteten Partikel

Die mit EDX 3 untersuchten feinen Partikeln bauen eine dünne Schicht auf dem Grobgutkorn auf. Die typischen Halophosphatbestandteile wie Phosphor (P), Mangan (Mn) sowie die Seltenen Erden werden dabei nicht gefunden. Auffällig ist der hohe Aluminium (Al)- und Sauerstoff (O)-Gehalt, der möglicherweise auf die Kolben-Schutzschicht Aluminiumoxid (Al_2O_3) zurückzuführen ist. Wegen des gleichzeitig hohen Silizium (Si)-Gehaltes sowie der Anwesenheit der anderen typischen Glas-Elemente wie Kalium (K), Calcium (Ca), Natrium (Na) handelt es sich um feine Glaspartikel.

4.4.2 Spektralanalyse

Die Spektralanalyse ist eine schnelle und einfache Methode, die im Leuchtstoffgemisch vorliegenden leuchtfähigen Komponenten zu erfassen.

Das Leuchtstoffgemisch besteht aus vielen verschiedenen Leuchtstoffen, die infolge des Anregungsprozesses das Licht in der für die entsprechende Verbindung charakteristischen Energieverteilung emittieren. Auf Grund des Verlaufs der Emissionsspektren der Leuchtstoffgemische und deren Höchstwerten ist es möglich, die einzelnen leuchtfähigen Bestandteile des Gemisches zu erfassen. Die Maxima der Lumineszenzkurven des Leuchtstoffgemisches werden dabei den für die entsprechenden Komponenten charakteristischen Peaks von Primärleuchtstoffen zugeordnet. In beiden Abbildungen werden die Verläufe der Emissionskurven in ihren Intensitäten auf 100 % normiert.

Die vom Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch gemessenen Emissionsspektren und die ermittelten Spektren der einzelnen Primärleuchtstoffe sind in den **Abbildungen 4.26** und **4.27** zu finden.

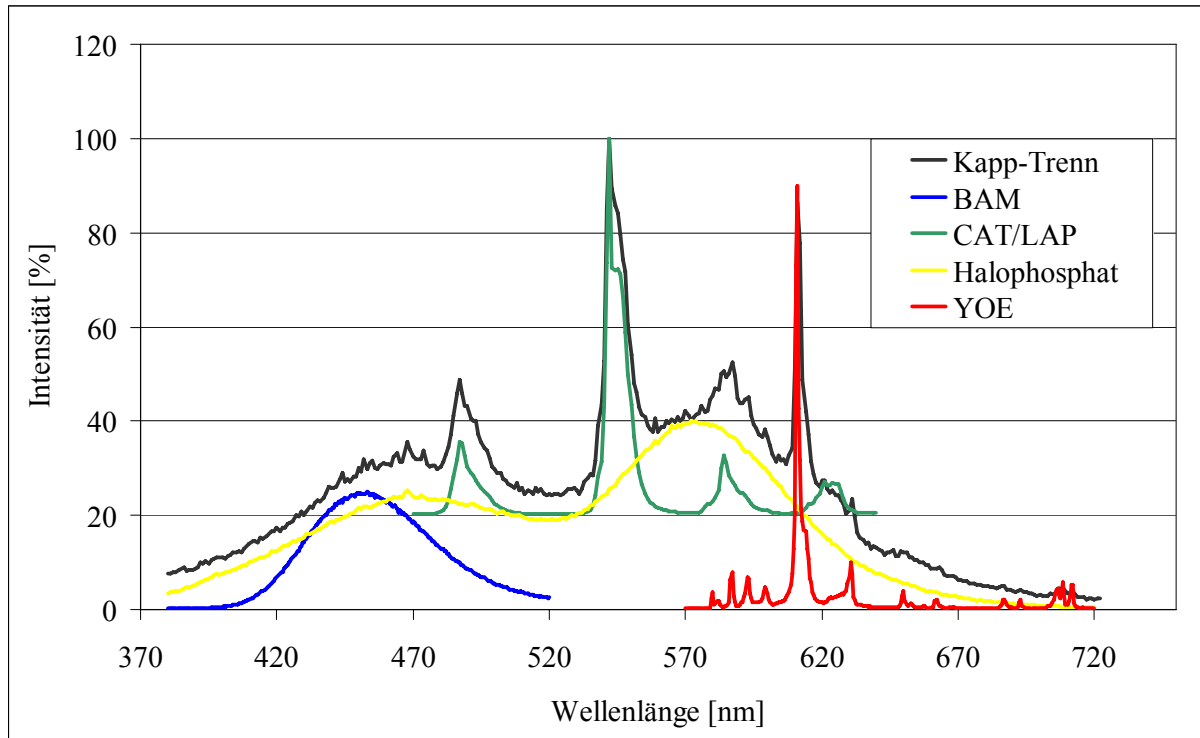


Abb. 4.26: Emissionsspektrum des Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisches sowie Spektren der einzelnen Primärleuchtstoffe

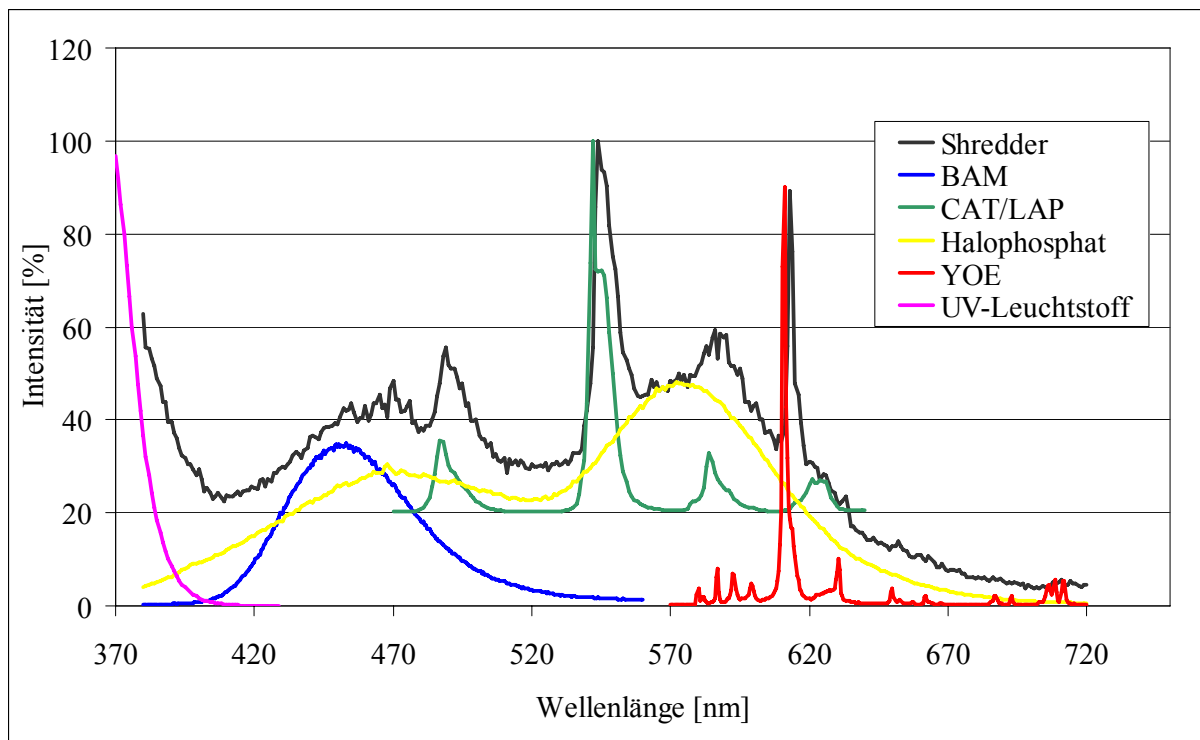


Abb. 4.27: Emissionsspektrum des Shredder-Leuchtstoffgemisches sowie Spektren der einzelnen Primärleuchtstoffe

Aus den Abbildungen lässt sich ersehen, dass die vorliegenden Leuchtstoffgemische aus Halophosphat- und Dreibandeneleuchtstoffen zusammengesetzt sind. Die Emission im blauen (Wellenlänge 400-520 nm) und roten (Wellenlänge 570-720 nm) Bereich wird auf die Anwesenheit des blau strahlenden BAM und des rot strahlenden YOE zurückgeführt. Der Grünanteil (Wellenlänge 470-620 nm) wird durch CAT und LAP erzielt. Da beide Leuchtstoffe nahezu gleiche Emissionsspektren haben, wird in den Abbildungen nur die CAT-Emissionskurve dargestellt. Die Emissionskurve des Shredder-Leuchtstoffgemisches zeigt eine Strahlung im UV-Bereich (Wellenlänge kleiner als 400 nm). Anhand der Anwesenheit des für UV-Leuchtstoffe charakteristischen Spektrums in Abbildung 4.27 wird die durch die Elementanalyse aufgestellte These, dass das Shredder Material die Sonderleuchtstoffe enthält, bestätigt. Die im Leuchtstoffgemisch vorliegenden Glassplitter geben durch ihre Lichttransmission und auch Emission den Emissionskurven ein hohes „Rauschen“.

4.4.3 Gehalt an Seltenen Erden

Der Gehalt an Seltenen Erden im Leuchtstoffgemisch, besonders der wirtschaftlich relevanten Elemente wie Yttrium, Europium und Terbium, ist das entscheidende Kriterium für die Beurteilung der Leuchtstoffabfälle als Rohstoffpotential. Die vorgenommenen Abtrennungsprozesse der Verunreinigungen hatten eine möglichst hohe Anreicherung der Seltenerdleuchtstoffe im leuchtstoffhaltigen Material zum Ziel. Aus der Elementaranalyse der Ausgangsmaterialien und der Leuchtstoffgemische werden die jeweiligen Gehalte der verschiedenen Seltenen Erden als Oxide berechnet, so dass die Anreicherung der seltenerdaktivierten Leuchtstoffe nachvollziehbar wird. Die Menge der im Ausgangsmaterial enthaltenen Seltenen Erden sind aus der Tabelle 4.1 entnommen. Bei der Analyse der Seltenerd-Gehalte in den Feingütern aller drei Maschenweiten 32 μm , 25 μm und 20 μm werden nur Schwankungen von 0,01 Gew.-% festgestellt. In **Abbildung 4.28** werden deshalb die Mittelwerte der jeweiligen Mengen der Elemente aufgetragen und den Werten im Alt-Leuchtstoff gegenübergestellt.

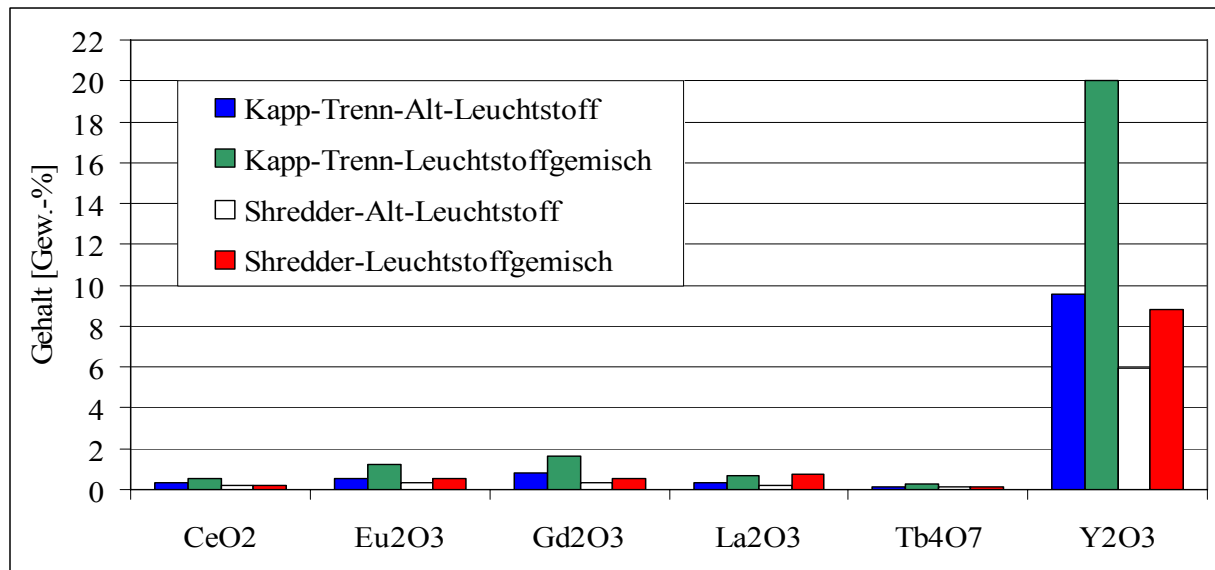


Abb. 4.28: Vergleich der Selten-Erd-Gehalte in Kapp-Trenn- und Shredder-Alt-Leuchtstoffen und Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemischen nach der Siebung mit 32 µm, 25 µm und 20 µm (mittlerer Wert aus diesen Feingütern)

Sowohl im Kapp-Trenn- als auch im Shredder-Material liegt das Yttrium in höchster Konzentration vor. Dieses Element ist, wie schon angesprochen, der Hauptbestandteil des Rotleuchtstoffs, der zu ca. 50 % in den Farbmischungen enthalten ist. Die übrigen Seltenen Erden sind im Leuchtstoffkristallgitter in geringen Mengen als Aktivatoren eingebaut; deshalb ist ihr Anteil deutlich geringer.

Es fällt auf, dass im Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch mit 20,0 Gew.-% wesentlich mehr Yttriumoxid nach der Siebung gefunden wird als im Shredder-Leuchtstoffgemisch mit 8,8 Gew.-%. Im Alt-Leuchtstoff waren die Unterschiede mit 9,6 Gew.-% bzw. 6,0 Gew.-% wesentlich geringer. Die Anteile der Aktivatoren Cer (Ce), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb) und des Wirtsgitterelements Lanthan (La) sind dagegen in beiden Leuchtstoffgemischen vergleichbar. Der gesamte Anteil an Seltenen Erden im Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch beträgt 24,4 Gew.-% (im Kapp-Trenn-Alt-Leuchtstoff ca. 11,7 Gew.-%). Er ist somit etwa doppelt so hoch wie im Shredder-Leuchtstoffgemisch, das 11,0 Gew.-% aufweist (im Shredder-Alt-Leuchtstoff 7,1 Gew.-%). Insgesamt führt der Siebprozess damit zu einer ca. 50 %-igen Anreicherung der Seltenen Erden im Leuchtstoffgemisch.

In **Tabelle 4.7** werden die Ergebnisse der Trockensiebung bei 25 µm und Nasssiebung bei 20 µm zusammengefasst.

Tab. 4.7: Die Ergebnisse (Feingutausbringen, Dreibandenleuchtstoffausbringen, Selten-Erd-Gehalt) der Trockensiebung bei 25 µm und Nasssiebung bei 20 µm

	Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch	Shredder-Leuchtstoffgemisch
Siebung	Feingutausbringen [%]	
trocken bei 25 µm	32	30
nass bei 20 µm	35	31
Siebung	Dreibandenleuchtstoffausbringen [%]	
trocken bei 25 µm	ca. 98	
nass bei 20 µm	ca. 95	
SE-Element	Selten-Erd-Gehalt [Gew.-%]	
Ce	0,47	0,19
Eu	1,05	0,46
Gd	1,43	0,48
La	0,56	0,63
Tb	0,25	0,13
Y	17,02	7,48

4.5 Chemische Aufbereitung

Die chemische Aufbereitung dient der selektiven Abtrennung der wirtschaftlich nicht relevanten leuchtfähigen Komponenten, hauptsächlich Halophosphate, aus dem Leuchtstoffgemisch. Aus den verbleibenden Rückständen werden die Seltenen Erden durch verschiedene Löse- und Aufschlussprozesse vollständig extrahiert und anschließend in Form von Oxalaten gefällt und zu Oxiden geglüht. Infolge dieser Behandlung werden synthetische Konzentrate hergestellt, deren SE-Gehalt vergleichbar mit dem von natürlichen Erzen ist. Das Verfahren mit seinen Varianten umfasst die vollständige Rückgewinnung der Seltenen Erden sowohl aus den leicht in Säure löslichen als auch aus den stabilen, schwerlöslichen Leuchtstoffen.

Die chemische Aufbereitung der Leuchtstoffabfälle besteht aus folgenden Prozessschritten, die auf unterschiedliche Art kombiniert werden können:

- Abtrennen von Halophosphat,
- Extraktion der in Säuren leichtlöslichen SE-Leuchtstoffe, hauptsächlich SE-Oxide,
- Extraktion der in Säuren schwerlöslichen SE-Leuchtstoffe, vor allem SE-Phosphate,
- Aufschluss der verbleibenden seltenerdhaltigen Komponenten (SE-Aluminate),
- Fällern der Seltenen Erden in Form von Oxalaten.

Die genaue Beschreibung der einzelnen Prozessschritte erfolgt in den folgenden Kapiteln.

Das entwickelte Verfahren gestattet vom Prinzip her eine Aufbereitung von sowohl Kapp-Trenn- als auch Shredder-Leuchtstoffgemischen. Alle nachfolgenden Laugungsversuche werden mit den Feingütern der Siebung bei 25 µm durchgeführt. Im Folgenden werden die Versuchsmaterialien als Leuchtstoffgemisch bezeichnet, ohne Unterscheidung auf Kapp-Trenn- oder Shredder-Leuchtstoffgemisch. Da aber davon ausgegangen wird, dass beide Leuchtstoffgemische sich in Hinsicht auf die Anteile an Halophosphat- und seltenerdhaltige Komponenten unterscheiden, werden die stöchiometrischen Berechnungen zum Reagenzieneinsatz bei Laugungsprozessen sowie zur geschätzten Ausbeute an Seltenen Erden auf Basis der materialspezifischen Zusammensetzungen vorgenommen.

Die Versuchsanlage besteht aus einem Glaskolben, einer Rührwerk- und Säuredosierapparatur, einer elektrischen Heizplatte, einem elektronischen pH-Messgerät und einem Quecksilberthermometer. Für die Laugungsversuche bei Raumtemperatur wird ein Glasgefäß mit Eiskühlung verwendet, so dass die Möglichkeit besteht, überschüssige Wärme abzuführen. Die Fest/Flüssig-Trennung erfolgt mittels einer Filtration mit Nutsche (Filterpapier Schleicher&Schüll 589/1). Die gewaschenen Rückstände, die SE-Konzentrate, die Filtrate und die Waschwässer werden mit Hilfe der ICP-Analyse an einem Spektrometer Varian VISTA-Pro Axial der Firma Varian oder durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an einem Messgerät Pioneer der Firma Bruker AXS auf die Inhaltstoffe analysiert.

4.5.1 Abtrennung von Halophosphat durch salzsaure Laugung

Der Halophosphatleuchtstoff ähnelt in seiner Struktur dem Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Die Kenntnisse über die Eigenschaften des Fluorapatits werden bei der Halophosphatbehandlung genutzt. Apatite dienen als Rohphosphate zur Herstellung von Phosphatdüngern. Sie können durch Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure sowie in geringem Maße auch Salzsäure aufgeschlossen werden [42], [43]. Bereits kalte Mineralsäuren können Apatite angreifen [44], wobei Fluorapatit* am stabilsten gegen Säureangriff ist [45]. Nach Literaturangaben setzt die Auflösung von Fluorapatit bereits bei einem pH-Wert von 4,6 ein [46]. Niedrigere pH-Werte beschleunigen die Lösereaktion des Fluorapatits. Bei

* Apatite treten in drei Formen auf: Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Chlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Neutralisation bildet sich wieder eine Calciumphosphat-Phase.

Früher wurde wesentlich mehr Halophosphatleuchtstoff in Leuchtstofflampen als heutzutage eingesetzt. Wegen der langen Lebensdauer der Leuchtstofflampen (ca. 10 Jahre) stellt Halophosphat zurzeit noch einen Hauptbestandteil der Leuchtstoffabfälle dar. Die Rückgewinnung des Halophosphats oder seiner Elemente ist aus wirtschaftlicher Sicht uninteressant. Aus diesem Grund soll es aus der Leuchtstoffgemischmasse abgetrennt werden. Die Abtrennung von den seltenerdhaltigen Leuchtstoffen beruht auf zwei physikalisch-chemischen Prozessen:

1. Unterschiedliche Löslichkeit von Halophosphat und Dreibandeneleuchtstoff in Abhängigkeit von der Temperatur,
2. Selektive Fällung zur Abtrennung der störenden Calcium-Ionen.

Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kommen Salz- und Schwefelsäure als billigste Reagenzien in Frage. Die gute Säurelöslichkeit der Apatite bei niedrigen Temperaturen zur Abtrennung des Halophosphats von den Dreibandeneleuchtstoffen wird bereits bei patentierten Verfahren genutzt [16], [22].

Bei der Laugung der Halophosphate mit Salzsäure ist in Abhängigkeit vom pH-Wert eine unterschiedliche Stöchiometrie zu erwarten. Die Phosphat-Ionen verhalten sich abhängig vom pH-Wert einer Lösung unterschiedlich. Durch die Dissoziation der dreibasigen Phosphorsäure ergibt sich das folgende Diagramm [47] (siehe **Abbildung 4.29**), das die Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure- bzw. einer Phosphatlösung zeigt.

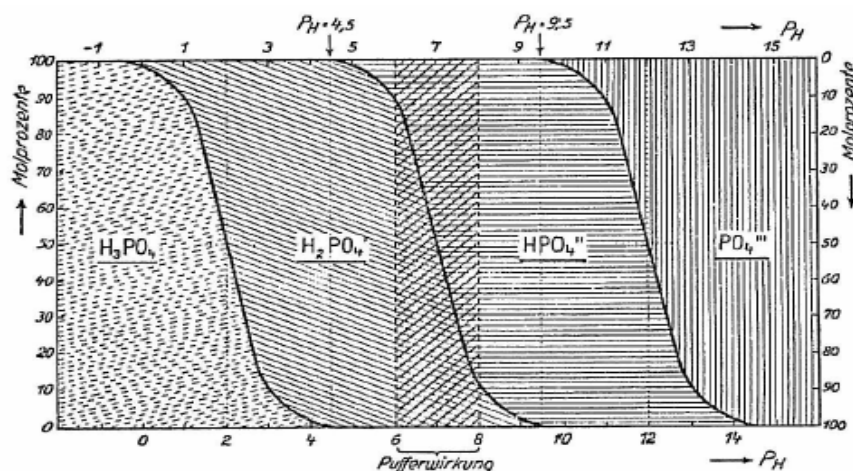


Abb. 4.29: Abhängigkeit der Ionen-Konzentrationen vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung [47]

Demnach wird bei der vereinfachten Reaktion (ohne Aktivatoren) des Halophosphats mit Salzsäure bei $\text{pH} > 2$ das Ion H_2PO_4^- gebildet. Die gesamte Reaktionsgleichung lautet:



Bei $\text{pH} < 2$ reagieren Phosphat-Anionen und Wasserstoff-Kationen unter der Bildung von Phosphorsäure H_3PO_4 siehe folgende Gleichung:



Anhand der Vorversuche wird bei dem pH-Wert der Lösung > 2 eine mangelnde Eignung von Salzsäure zur Halophosphatlaugung bestätigt. Bei diesem pH-Wert ist kein vollständiges Lösen des Halophosphats erreichbar, auch eine Laugung bei höherer Temperatur ($80\text{ }^\circ\text{C}$) führt zu keiner signifikanten Verbesserung des Halophosphatsausbringens. Um die Halophosphatreste vollständig aus dem Leuchtstoffgemisch herauszulösen, werden sie bei einem pH-Wert von < 2 gelaugt. Bei diesem pH-Wert geht das Halophosphat in einer exothermen Reaktion nahezu vollständig in Lösung.

Während einer Aufschlussreaktion des Halophosphats bilden die in der Lösung vorhandenen freien Calcium- und Fluor-Ionen häufig das schwerlösliche Calciumdifluorid. Begünstigt wird diese Reaktion durch höhere Fluoridkonzentrationen und einen niedrigen pH-Wert [48].



Ein kleiner Teil der Fluor-Anionen kann auch mit Wasserstoff-Kationen zu Fluorwasserstoff reagieren [49]. Dieser reagiert wiederum mit den im Leuchtstoffgemisch vorhandenen Glassplittern und setzt SiO_2 zum gasförmigen Siliziumtetrafluorid SiF_4 bzw. zu Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6 um [50]:



4.5.1.1 Einfluss des Reagenzeinsatzes und der Feststoffkonzentration

Mit den Angaben zum Calcium-Gehalt im Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch aus der Tabelle A 4.1 (Anhang 4) kann stöchiometrisch die prozentuale Menge der

Halophosphate in den beiden Leuchtstoffgemischen abgeschätzt werden. Allerdings, wie schon erwähnt, kommt Calcium sowohl in den Halophosphaten als auch im Glas vor. Als Kolbenglas wird heute am meisten das kostengünstigere Natronkalkglas verwendet [51]. Der Calcium-Gehalt, der dem Glas zuzuordnen ist, lässt sich anhand der Angaben über typische Zusammensetzung des Natronkalkglases (siehe Tabelle A 3.2, Anhang 3) und in Leuchtstoffgemischen ermittelte Silizium-Gehalte errechnen. Aus der Differenzrechnung ergibt sich der dem Halophosphat entsprechende Calcium-Anteil. Mit Hilfe dieser ermittelten Calcium-Werte werden die Halophosphat-Anteile auf 54,7 Gew.-% im Kapp-Trenn- bzw. 50,6 Gew.-% im Shredder-Leuchtstoffgemisch abgeschätzt. Anhand der Gleichungen (4.1) und (4.2) wird der stöchiometrische Säurebedarf für das Laugen des Halophosphats (Molmasse = 1079,16 g/Mol) im Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemisch errechnet und in **Tabelle 4.8** zusammengestellt.

Tab. 4.8: Einsätze von Chlorwasserstoff (HCl) für die Laugung von Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemisch [Mol/kg] gemäß den Gleichungen (4.1) und (4.2)

Säurekonzentration	Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch	Shredder-Leuchtstoffgemisch
pH > 2 (Gleichung 4.1)	6,0 [Mol/kg]	5,6 [Mol/kg]
pH < 2 (Gleichung 4.2)	9,1 [Mol/kg]	8,4 [Mol/kg]

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Säureeinsatz wesentlich vom Gehalt an Halophosphat im Leuchtstoffgemisch abhängt, das heißt, dass bei Laugungsprozessen der verschiedenen Leuchtstoffgemische auch unterschiedliche Säureeinsätze zu erwarten sind.

Die optimale Säure- und Feststoffkonzentration wird empirisch in folgender Weise ermittelt. Es werden 50 g von Halophosphat (Primärleuchtstoff der OSRAM GmbH) bei unterschiedlichen Säureeinsätzen gelaugt. Die Suspension wird bei ständiger Messung des pH-Wertes der Lösung bis auf 90 °C langsam aufgeheizt. Es wird die Geschwindigkeit des Löseprozesses bei diesen variierten Bedingungen beobachtet. Zunächst wird gemäß der Gleichung (4.2) ein stöchiometrischer Säureeinsatz für den Halophosphataufschluss errechnet, der beim Einsatz von 25 %-iger Salzsäure (Dichte $\rho_{\text{HCl}} = 1,12 \text{ g/cm}^3$) für 50 g Halophosphat 109 mL beträgt. Es wird auch ein 10 %-iger Säureüberschuss vorgelegt, um zusätzliche Aussagen zur Nutzung der eingesetzten Säure treffen zu können. Die zur Laugung festgelegten Versuchsparameter werden im Folgenden aufgelistet:

Versuch 1: 50 g Halophosphat werden in 50 mL deionisiertem Wasser suspendiert und

anschließend wird die stöchiometrische Menge 25 %-iger Salzsäure, d.h. 109 mL, in die Suspension gegeben. Die Feststoffkonzentration beträgt somit 310 g/L.

Versuch 2: 50 g Halophosphat werden in 50 mL deionisiertem Wasser suspendiert und anschließend werden 120 mL 25 %-iger Salzsäure hinzugegeben. Die Menge entspricht einem 10 %-igen Säureüberschuss, und die Feststoffkonzentration beträgt somit 290 g/L.

Versuch 3: 50 g Halophosphat werden direkt zu 120 mL (die Menge entspricht dem 10 %-igen Säureüberschuss) 25 %-iger Salzsäure eingetragen. Die Feststoffkonzentration beträgt somit 410 g/L.

Die Temperatur der wässrigen Halophosphatsuspensionen (pH-Wert 7) bei den Versuchen 1 und 2 beträgt 20 °C. Die Säurezugabe zur vorgelegten Halophosphatsuspension löst die exotherme Aufschlussreaktion von Halophosphat aus. Die Temperaturen in den Suspensionen steigen auf 35 °C, wobei der pH-Wert von 7 auf 0 sinkt. Der pH-Wert von 25 %-iger Salzsäure beim Versuch 3 beträgt -1,4. Nach Eintragen von Halophosphat macht sich keine Erhöhung der Temperatur bemerkbar. Erst dann, wenn der Feststoff gleichmäßig in der Säure suspendiert wird, kommt es zur Umsetzung von Halophosphat mit Salzsäure und der Erhöhung der Temperatur. Darüber hinaus werden die Suspensionen aller drei Versuche unter ständigem Rühren langsam bis auf 90 °C erwärmt. Dabei werden der pH-Wert und die Temperatur der Suspension gemessen. Die Änderungen dieser beiden Prozessparameter sind in **Abbildung 4.30** dargestellt.

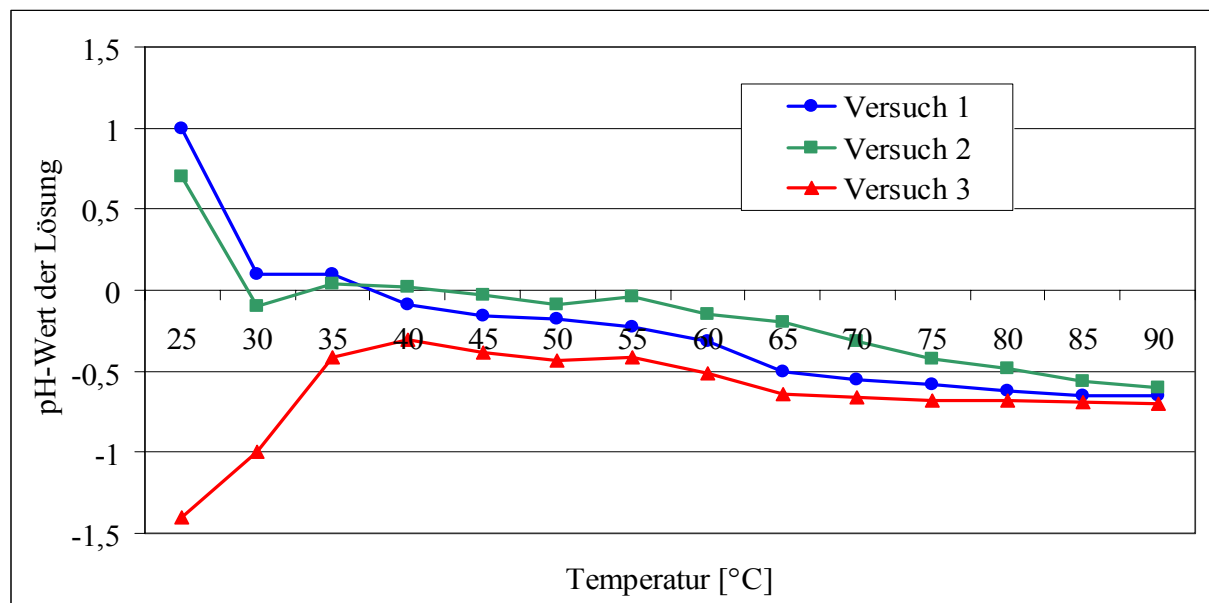


Abb. 4.30: Änderungen des pH-Wertes während der Lösereaktion des Halophosphats in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Halophosphat aus dem Versuch 1 wird trotz der hohen Temperatur nicht vollständig aufgelöst. Die Lösung ist weiterhin trüb. Der Grund dafür wird auf stöchiometrische Säuremenge zurückgeführt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt lediglich zur Abdampfung des Suspensionswassers und zum Sinken des pH-Wertes. Beim überstöchiometrischen Säureeinsatz in den Versuchen 2 und 3 gehen die Halophosphate dagegen vollständig in Lösung. Die Aufschlussreaktion im Versuch 2 verläuft sehr rasch und ist bereits bei einer Temperatur von 55 °C beendet. Wie schon erwähnt, setzt die Reaktion im Versuch 3 dagegen mit knapper Verzögerung ein. Das Halophosphat ist bei einer Temperatur von 60 °C vollständig aufgelöst. Die Lösung wird wasserklar. Nach Ende der Reaktion führt eine weitere Erhöhung der Suspensionstemperatur zur Abdampfung des Wassers, infolgedessen sinkt auch der pH-Wert der Suspension. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich folgern, dass bei der Zugabe von Säure zur vorgelegten Leuchtstoffgemischsuspension die Lösereaktion sofort im Gang gesetzt wird, während sie beim Eintragen von Feststoff in Säure gebremst startet. Diese Versuche haben gezeigt, dass zum völligen Halophosphataufschluss der 10 %-ige Säureüberschuss erforderlich ist.

Die in Versuchen festgelegten Feststoffkonzentrationen gewährleisten eine ausreichende Durchmischung der Suspensionen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei nahezu gleichen Feststoffkonzentrationen in Versuchen 1 und 2 nur überstöchiometrischer Säureeinsatz Halophosphat in Lösung bringt. Bei überstöchiometrischen Säureeinsätzen in Versuchen 2 und 3 werden Halophosphate auch bei hoher Feststoffkonzentration vollständig ausgebracht. Eine Erwärmung der Suspension auf Temperaturen > 80 °C führt zur langsamen Abdampfung des Wassers und zur Erhöhung der Feststoffkonzentration. Wenn die Feststoffkonzentration den Wert 500 g/L überschreitet, kristallisiert eine feste Phase aus. Diese Tatsache ist besonders kritisch beim Versuch 3. Diese auskristallisierte Phase wird mittels EDX analysiert. Das Prüfergebnis dieser EDX-Analyse ist in **Abbildung 4.31** zu finden.

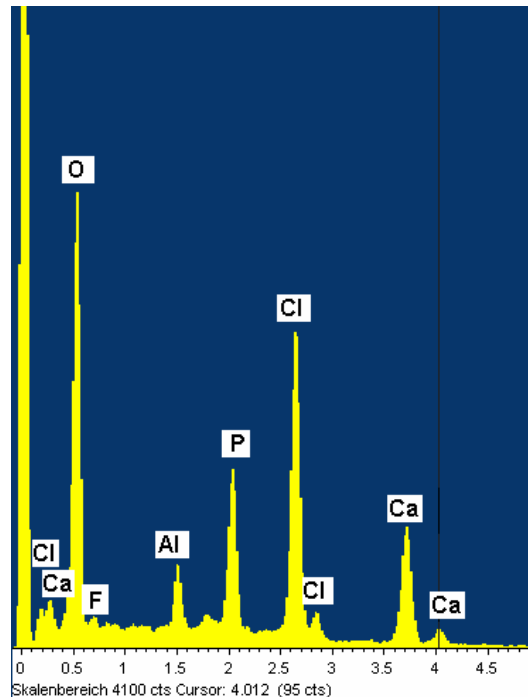


Abb. 4.31: EDX-Spektrum der auskristallisierten Phase bei der Laugung von Halophosphat mit Salzsäure, Feststoffkonzentration > 500 g/L

Die EDX-Analyse zeigt hohe Konzentrationen an Calcium (Ca) sowie Phosphor (P), Chlor (Cl) und Fluor (F). Bei dieser auskristallisierten Phase kann es sich um Calciumphosphat und Calciumdifluorid handeln.

Für die technische Anwendung wird in Hinsicht auf einen geringen Einsatz von Reagenzien und Prozesswasser die größtmögliche Feststoffkonzentration angewendet. Die Feststoffkonzentration von 330 g/L gewährleistet eine gute Eluierung des Feststoffs mit der Säure. Da die Ergebnisse zeigen, dass nicht die Feststoffkonzentration sondern der Säureeinsatz einen wesentlichen Einfluss auf das Lösen von Halophosphat hat, und bei großtechnischen Verfahren oft der Halophosphatanteil im Leuchtstoffgemisch gar nicht bestimmt wird, ist damit auch eine stöchiometrische Berechnung eines Säureeinsatzes unmöglich. Daher werden in den folgenden Laugungsversuchen die Halophosphatproben und das Leuchtstoffgemisch zuerst im Gewichtsverhältnis von 1:1 in deionisiertem Wasser suspendiert. Anschließend wird unter ständigem Rühren so lange 25 %-ige Salzsäure zugegeben, bis in den Suspensionen der pH-Wert von 0 erreicht ist und sich auf diesem Niveau stabilisiert.

4.5.1.2 Einfluss der Temperatur

Zur Abtrennung der Halophosphate wird kaltes Laugen (bei Umgebungstemperatur) oder ein Laugungsprozess bei erhöhter Temperatur ($T > 40\text{ °C}$) mit anschließender Fällung der Calcium-Ionen vorgeschlagen. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Einfluss der Temperatur auf das Löseverhalten der Halophosphate und der Dreibandenleuchtstoffe, besonders des leichtlöslichen Yttriumeuropiumoxids, überprüft.

Unmittelbar nach der Zugabe der Salzsäure in die Leuchtstoffgemischsuspension beginnt die Auflösung des Halophosphats. Da die Aufschlussreaktion exotherm ist, muss die Lösung bei der kalten Laugung der Halophosphate während der Reaktion laufend gekühlt werden, um die Suspensionstemperatur bei 25 °C zu halten. Um die Wärmetönung beim Löseprozess grob abschätzen zu können, wird anhand der festgelegten Halophosphat- und Reagenzienmengen die freigesetzte Energie in Form von Mischungs-, Suspensions- und Reaktionswärme experimentell bestimmt.

Um 100 g Halophosphat (Primärleuchtstoff der OSRAM GmbH), das in 100 mL deionisiertem Wasser suspendiert wird, zu lösen, werden 241 mL 25 %-ige Salzsäure (dies entspricht einem 10 %-igen Säureüberschuss) gebraucht. Zur Berechnung der maximalen Enthalpie des Löseprozesses, wird angenommen, dass das Leuchtstoffgemisch zu 100 % aus Halophosphat besteht.

Zur Bestimmung der Mischungswärme werden 100 mL von deionisiertem Wasser und 241 mL von 25 %-iger Salzsäure gemischt. Um die Abgabe der Energie an die Umgebung zu vermeiden wird ein DEWAR-Gefäß verwendet. Die Ausgangstemperatur beider Flüssigkeiten beträgt 298 K und der gemessene Temperaturanstieg der Mischung liegt bei 2 K. Mit der spezifischen Wärme von Wasser bei 298 K $c_{p,H_2O} = 4,16\text{ J/(g·K)}$ und von Salzsäure $c_{p,HCl} = 0,80\text{ J/(g·K)}$ ergibt sich eine Enthalpie von 2,62 kJ. Bezogen auf die Laugung von 1 kg Halophosphat entspricht dies einer Mischungswärme von 26,2 kJ.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei der Umsetzung von Halophosphat mit Salzsäure werden zunächst 100 g Halophosphat in 100 mL deionisiertem Wasser suspendiert. Die Temperatur der Suspension beträgt 298 K. Anschließend werden zur vorgelegten Suspension 241 mL 25 %-ige Salzsäure zugegeben. Nach der Säurezugabe wird eine

Temperaturerhöhung von 14 K gemessen.

Die Reaktionswärme wird von der Wärmekapazität der Suspension beeinflusst und in folgender Weise bestimmt. 100 mL Suspension (Masse $m_1 = 136,1$ g) wird auf $T_1 = 312$ K temperiert und mit 100 mL Wasser ($m_2 = 100$ g) mit $T_2 = 298$ K gemischt. Die Temperatur der Mischung beträgt dann $T_m = 306$ K. Zur Berechnung der Wärmekapazität der Suspension wird folgende Formel verwendet [52]:

$$c_{p, \text{ susp.}} = c_{p, H_2O} \frac{m_2(T_m - T_2)}{m_1(T_1 - T_m)}. \quad (4.6)$$

Bei Vernachlässigung der Säureverdünnungsenergie beträgt die Wärmekapazität der Suspension demnach $c_{p, \text{ susp.}} = 4,07$ J/(g·K). Mit der Wärmekapazität und Mischungstemperatur der Suspension wird für eine Ansatzmasse von 470 g eine freigesetzte Enthalpie H von -26,78 kJ bestimmt. Bezogen auf 1 kg Halophosphat beträgt die freiwerdende Enthalpie damit -267,8 kJ/kg. Aus diesem Wert und der Mischungswärme ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -241,6$ kJ/kg für Halophosphat.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Löseverhalten von Halophosphat und Dreibandenleuchtstoffen zu überprüfen, werden jeweils 100 g von Halophosphat, YOE, LAP, BAM und CAT (Primärleuchtstoffe der OSRAM GmbH) kalt und bei erhöhter Temperatur gelaugt. Die Leuchtstoffe werden in 100 mL deionisiertem Wasser suspendiert; anschließend wird zu den vorgelegten Suspensionen unter ständigem Rühren tropfenweise 25 %-ige Salzsäure zugegeben, bis der pH-Wert von 0 erreicht wird. Bei der kalten Laugung stehen die Glaskolben mit Suspensionen in einem größeren mit Eiswürfeln gefüllten Behälter. Die Eiswürfel helfen die Suspensionstemperatur konstant bei 25 °C zu halten. Bei der heißen Laugung wird zu den auf 30 °C erhitzten wässrigen Suspensionen 25 %-ige Säure zugegeben. Die Reaktionswärme führt zur Erhöhung der Temperatur der Suspensionen. Zusätzlich werden sie auf einer elektrischen Heizplatte auf 80 °C erwärmt. Die Laugungsdauer wird auf 8 Stunden bei kalter bzw. 4 Stunden bei heißer Laugung festgesetzt. Im Folgenden wird das Löseverhalten der oben genannten Leuchtstoffe beobachtet. Die eventuellen Rückstände werden nach der Laugungszeit von der Mutterlauge abfiltriert, reichlich mit deionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und zur Feststellung von Masseverlusten, gewogen. In den **Abbildungen 4.32** und **4.33** wird das Ausbringen der Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

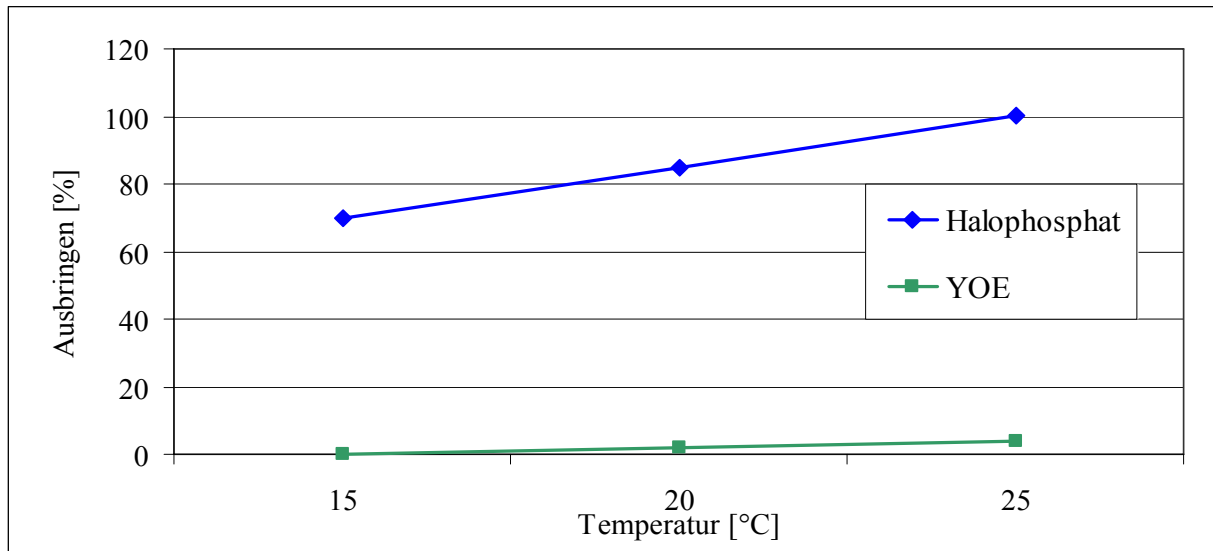


Abb. 4.32: Ausbringen von Halophosphat und Yttriumeuropiumoxid bei der kalten Laugung mit Salzsäure in Abhängigkeit von Temperatur, pH = 0, Laugungsdauer 8 Stunden

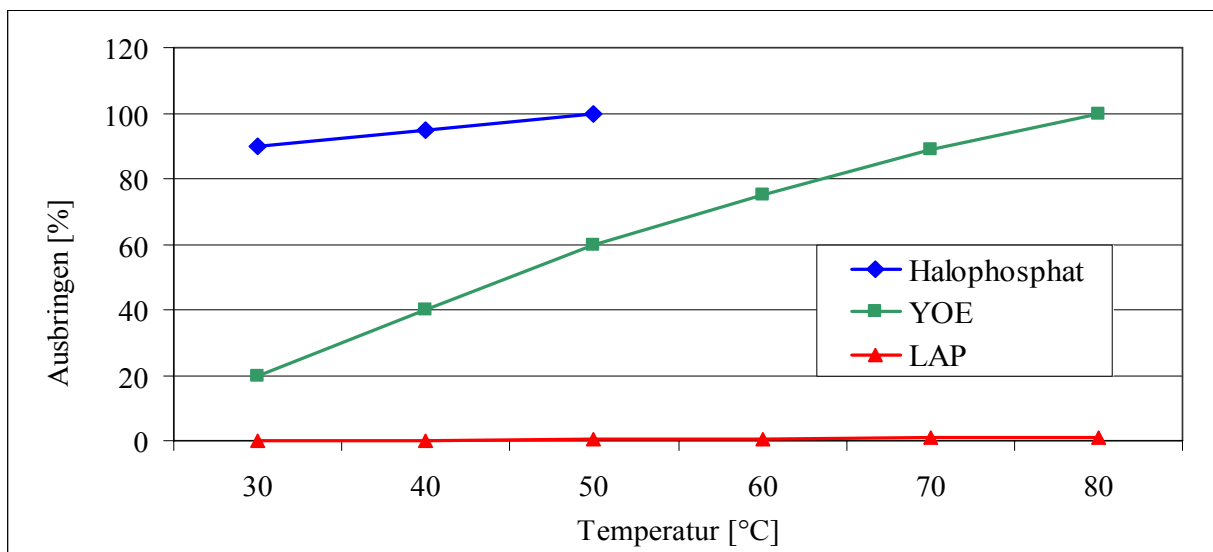


Abb. 4.33: Ausbringen von Halophosphat, Yttriumeuropiumoxid und Lanthanphosphat bei der heißen Laugung mit Salzsäure in Abhängigkeit von Temperatur, pH = 0, Laugungsdauer 4 Stunden

Im Temperaturbereich bis maximal 25 °C wird Halophosphat nahezu vollständig aufgelöst; es bleiben max. 5 Gew.-% des Halophosphats als Rückstand, der die Lösung leicht trübt. Von den anderen leuchtfähigen Komponenten wird lediglich etwas Yttriumeuropiumoxid (max. 6 %) angegriffen. Die übrigen Komponenten, die SE-Phosphate und besonders die SE-

Aluminate, sind wegen ihrer sehr stabilen Struktur säurebeständig und verbleiben im Rückstand. Bei der heißen Laugung sind die Halophosphate bereits bei 40 °C und SE-Oxide bei 80 °C vollständig aufgelöst. Von den anderen Leichtstoffen wird nur LAP angegriffen. Es wird nach dem Löseprozess ein Gewichtsverlust von max. 2 % bestimmt. Bei BAM und CAT kann man keinen signifikanten Gewichtsverlust nachweisen.

4.5.1.3 Einfluss der Laugungsdauer

Im Folgenden wird die Umsetzungsgeschwindigkeit von Halophosphat mit Salzsäure in Abhängigkeit von der Laugungsdauer ermittelt. Es werden die Halophosphatproben auf in Kapitel 4.5.1.2 beschriebene Weise vorbereitet und anschließend im kalten bei Temperatur von 25 °C und heißen bei Temperatur von 80 °C Prozess gelaugt. Das Ausbringen von Halophosphat in Abhängigkeit von der Zeit wird in **Abbildung 4.34** gezeigt.

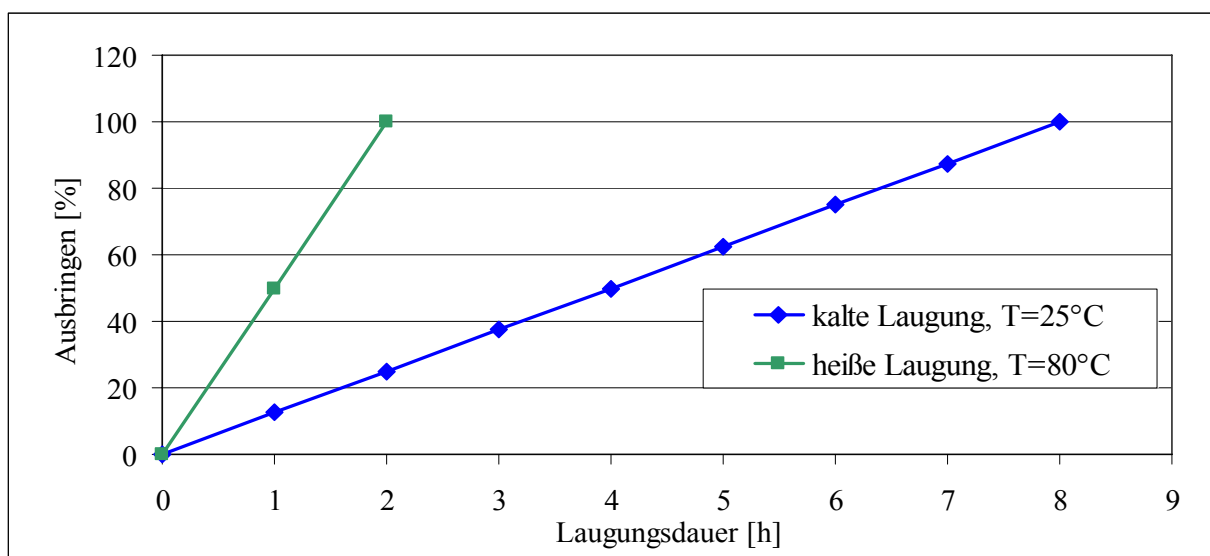


Abb. 4.34: Ausbringen von Halophosphat bei der kalten und heißen Laugung mit Salzsäure in Abhängigkeit von Laugungsdauer, pH = 0

Aus der Abbildung geht deutlich hervor, dass bei der Ermittlung des Einflusses der Laugungsdauer auf das Ausbringen von Halophosphat die Laugungstemperatur berücksichtigt sein muss. Die Laugungsdauer beim kalten Prozess wird auf 24 Stunden festgesetzt. Wie im vorherigen Kapitel angesprochen, gehen die Halophosphate bei Temperatur von 25 °C nahezu vollständig in Lösung. Diese Halophosphatmenge wird innerhalb von ca. 8 Stunden

ausgebracht. Beim heißen Laugungsprozess mit Salzsäure geht das Halophosphat sehr schnell in Lösung. Bei Temperatur von 80 °C braucht diese Umsetzung 2 Stunden, und die Lösung ist wasserklar. Nach dem vollständigen Auflösen von Halophosphat wird der Laugungsprozess beendet.

4.5.1.4 Fällung der Calcium-Ionen

In einem heißen Laugungsprozess werden nicht nur die Halophosphate sondern auch die SE-Oxide von der Salzsäure angegriffen und in Lösung gebracht. Bei dieser gemeinsamen Laugung tritt folgendes Problem auf. Wenn das in Säuren leichtlösliche Halophosphat und der Rotleuchtstoff $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ zusammen gelöst werden, gehen Calcium-Ionen in so hoher Konzentration in Lösung, dass die Seltenen Erden bei der anschließenden Fällung nicht mehr in hoher Reinheit abgetrennt werden können.

Die Calcium-Ionen können aus der Mutterlauge durch selektive Fällung als Sulfate von den Seltenen Erden abgetrennt werden. Dazu werden der salzsauren Lösung Schwefelsäure bzw. eines ihrer Salze Natriumsulfat oder Natriumhydrogensulfat zugesetzt. Die dabei ablaufenden Reaktionen lauten wie folgt:



Anhand dieser Reaktionsgleichungen und der prozentualen Halophosphatmenge von 54,7 Gew.-% im Kapp-Trenn- und von 50,6 Gew.-% im Shredder-Leuchtstoffgemisch lässt sich der Reagenzieneinsatz zur Fällung der Calcium-Ionen errechnen. Der stöchiometrische Chemikalienbedarf beträgt 5,1 Mol pro 1 kg von Kapp-Trenn- und 4,7 Mol pro 1 kg von Shredder-Leuchtstoffgemisch. Das Calciumsulfat bindet dabei zwei Wassermoleküle und reagiert zu Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Diese Reaktion zieht demnach Wasser aus der Lösung, und zwar 20 Mol Wasser pro 1 Mol Halophosphat. Um jederzeit einen vollständig suspendierten Zustand zu gewährleisten, muss deshalb genügend Wasser zur Verfügung stehen. Am Ende der Reaktion lässt sich das feste Calciumsulfat mittels einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung vollständig von der Mutterlauge ausscheiden.

4.5.1.5 Extraktion von Doppelsulfaten

Bei der Fällung der Calcium-Ionen mit Schwefelsäure nach heißer Laugung können die in der salzsauren Lösung vorhandenen Selten-Erd-Ionen, hauptsächlich Yttrium und Europium aus dem Rotleuchtstoff, ebenfalls mit Sulfat-Ionen reagieren und Selten-Erd-Doppelsulfate bilden. Die chemische Grundformel der SE-Doppelsulfate lautet $\text{SE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ an. Die meisten SE-Doppelsulfate kristallisieren als Oktahydrat, nur Lanthansulfat als Nonahydrat [53], [54]. Sie sind bereits in kaltem Wasser löslich. Um die restlichen Seltenen Erden aus dem Calciumsulfat-Feststoff zu eluieren, wird dieser mittels Fest/Flüssig-Trennung von der Lösung separiert, mit kaltem deionisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 1:2 (Feststoffkonzentration 500 g/L) vermengt und ca. 2 Stunden gewaschen. Anschließend wird wiederum eine Fest/Flüssig-Trennung vorgenommen. Der Rückstand, der bei optimaler Trennung nur aus Calciumsulfat besteht, bleibt als Restprodukt. Die im Wasser vorhandenen SE-Ionen werden in Form von Oxalaten ausgefällt. Zur Überprüfung der Qualität der Trennung werden beide festen Phasen anschließend mit EDX analysiert. Die zugehörigen Spektren sind in den **Abbildungen 4.35a** und **4.35b** dargestellt.

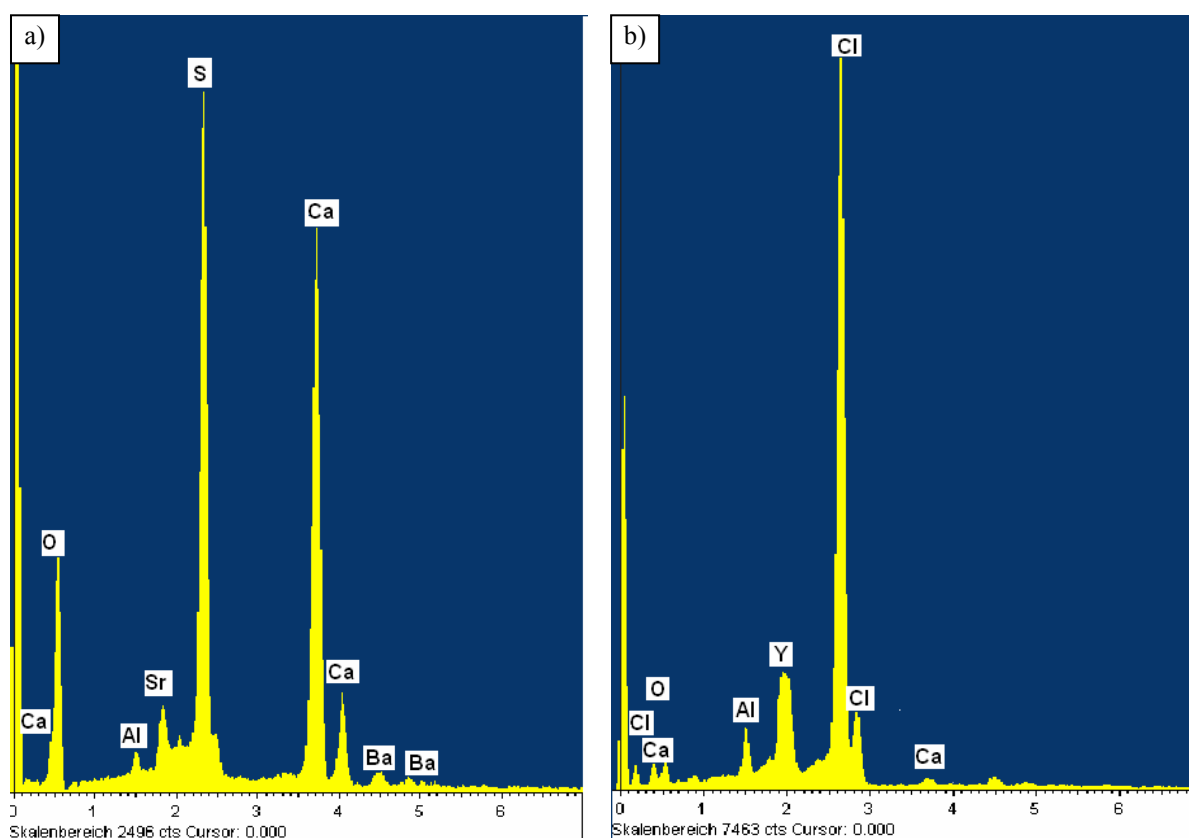


Abb. 4.35: EDX-Spektren von: a) dem Rückstand (vor allem Calciumsulfatfeststoff), b) aus der Mutterlauge und Waschwasser gefälltem Material

In Spektrum 4.35a ist zu sehen, dass keinerlei SE-Bestandteile mehr im Calciumsulfat-Feststoff gefunden werden. Das Eluieren des Calciumsulfat-Feststoffs im Wasser hat demnach zur vollständigen Abtrennung der Doppelsulfate geführt. Die Trennung der Calcium-Ionen stellt auch eine Art von Reinigung der Mutterlauge von Schwermetallen dar. Das im Calciumsulfat-Feststoff gefundene Strontium stammt aus Strontiumhalophosphat. Barium und Aluminium kommen aus den durch die Säure angegriffenen Aluminat-Leuchtstoffen (z.B. BAM, CAT). Strontium und Barium werden bei der Behandlung mit Schwefelsäure wie Calcium als Sulfate, gemäß folgenden Reaktionsgleichungen, gefällt:



Da das Löslichkeitsprodukt von SrSO_4 kleiner ist als das des CaSO_4 entsteht in der Gipslösung (gesättigte Lösung von CaSO_4) mit Sr^{2+} langsam ein Niederschlag von SrSO_4 [50]. Barium-Ionen werden in der Gipslösung ebenfalls als Sulfate BaSO_4 gefällt.

In Abbildung 4.35b wird das Spektrum von aus der Mutterlauge und Waschwasser gefälltem Material gezeigt. Anhand dieses Spektrums ist zu erkennen, dass im gefällten Material ein deutlicher Anteil an Chlor verblieben ist, der aus der salzsauren Laugung stammt. Diese Chloridreste können sich eventuell bei Verglühen der Oxalate an Anlageteile aus Stahl niederschlagen und zur Rostbildung führen. Aus dem Grund ist es nötig, den Niederschlag mehrfach mit Wasser zu waschen.

Wenn man zur selektiven Fällung des Calciums von Seltenen Erden Natriumsulfat einsetzt, bilden die Seltenen Erden in der Natriumsulfat-Lösung folgende Sulfate $\text{SE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Die Doppelsulfate dieses Typs können anhand ihrer Löslichkeiten in zwei Gruppen unterteilt werden; in die Cergruppe, La-Eu, und die Yttriumgruppe, Gd-Lu und Y. Die Doppelsulfate der Cergruppe sind in Wasser wenig löslich, während sich die der Yttriumgruppe merklich lösen. Auf diese Weise ist eine ziemlich schnelle Trennung der Lanthanoide in diese zwei Gruppen möglich [55].

Bei der kalten Halophosphatlaugung werden nur die Halophosphate vollständig in Lösung gebracht; 54,7 Gew.-% vom Kapp-Trenn- und 50,6 Gew.-% vom Shredder-Leuchtstoffgemisch. Bei dieser Laugung können max. 6 Gew.-% des Yttriumeuropiumoxides

angegriffen werden. Bei der heißen Halophosphatlaugung werden nicht nur Halophosphate sondern auch Yttriumeuropiumoxid vollständig ausgebracht. Andere Leuchtstoffe, wie LAP, werden nur geringfügig angegriffen. Im Rückstand von der kalten Halophosphatlaugung bleiben folgende seltenerdhaltige Leuchtstoffe: YOE, LAP, BAM, CAT, im Rückstand von der heißen Halophosphatlaugung LAP, BAM, CAT. Die kalte und heiße Halophosphatlaugung führen zur Verringerung der Leuchtstoffgemischmasse und dadurch zur Aufkonzentrierung der Seltenen Erden im Rückstand. In **Tabelle 4.9** werden die Ergebnisse (Halophosphatausbringen, Dreibandenleuchtstoffausbringen, Selten-Erd-Gehalt) der kalten und heißen Halophosphatabtrennung zusammengestellt.

Tab. 4.9: Die Ergebnisse (Halophosphatausbringen, Dreibandenleuchtstoffausbringen, Selten-Erd-Gehalt) der kalten und heißen Halophosphatabtrennung

	Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch		Shredder-Leuchtstoffgemisch	
	Halophosphatausbringen [Gew.-%]			
Laugung	54,7		50,6	
	Dreibandenleuchtstoffausbringen			
kalte Laugung	max. 6,0 Gew.-% des YOE			
heiße Laugung	ca. 20,0 Gew.-% (YOE)		ca. 8,8 Gew.-% (YOE)	
	Wertstoffgehalt im Rückstand [Gew.-%]			
SE-Elemente	kalte Laugung	heiße Laugung	kalte Laugung	heiße Laugung
Ce	1,03	1,84	0,38	0,47
Eu	2,32	- [*]	0,93	- [*]
Gd	3,16	5,65	0,97	1,18
La	1,24	2,21	1,28	1,55
Tb	0,55	0,99	0,26	0,32
Y	37,57	-	15,14	-

* - Europium aus dem BAM wird vernachlässigt

4.5.1.6 Reinigung der halophosphathaltigen Mutterlauge

Die salzsaure Mutterlauge ist mit toxischen Metallen wie beispielsweise Antimon (Sb) und Strontium (Sr) verunreinigt. Sie enthält auch erhöhte Gehalte an anderen Inhaltstoffen wie zum Beispiel Barium (Ba) und Kupfer (Cu), die von der Abwasserverordnung als wassergefährdende Stoffe klassifiziert werden [56]. Das Abwasser aus der letzten Behandlungsstufe des Aufbereitungsprozesses wird chemisch-analytisch untersucht. Die

typischen Inhaltstoffe der Mutterlauge nach der kalten Halophosphatabtrennung aus dem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch sind in **Tabelle 4.10** zusammengestellt.

Tab. 4.10: Typische Gehalte an Inhaltstoffe in der halophosphathaltigen Mutterlauge

Element	Gehalt [mg/L]	Element	Gehalt [mg/L]
Al	300	Fe	58
As	< 0,01	Mg	62
B	14	Mn	730
Ba	7	P	12480
Ca	17000	S	1970
Cd	<0,01	Sb	765
Co	1,3	Sr	115
Cr	0,3	W	8,5
Cu	560	Zn	5,7

Die salzsaure Mutterlauge ist in der Regel stark sauer (pH-Wert ca. 0-1). Zur Neutralisation der Mutterlauge und zur Entfernung der Schadstoffe wird vorwiegend Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet. Bei der Versetzung der Mutterlauge mit Kalkmilch erhöht sich der pH-Wert, gleichzeitig verbinden sich die gelösten Metall-Ionen mit den negativ geladenen Hydroxid-Ionen der Lauge und fallen als fester Hydroxidschlamm aus. Fällung als Hydroxid mit Kalkmilch am Beispiel von Antimon wird in folgender Gleichung gezeigt:



Bei der Neutralisation mit Kalkmilch wird ein Großteil der Phosphate ausgefällt und mit dem Schlamm abgetrennt. Bei Anwesenheit von Sulfaten kann Kalkmilch durch CaSO_4 (Gips) erhebliche zusätzliche Mengen an Schlamm bilden. Sulfate können durch Chemikalien bei der Fällung der Calcium-Ionen in die Mutterlauge eingebracht werden. Sulfate sind aus ökologischer Sicht im Prinzip wenig bedenkliche Inhaltstoffe, jedoch streben die meisten Behörden wegen der Gefahr von Betonkorrosion Grenzwerte für Sulfat in Abwässern zwischen 400 mg/L und 600 mg/L an [57]. Die Fällungsprodukte des Neutralisationsprozesses sedimentieren und werden mechanisch abgetrennt.

Die Neutralisationsfällung mit Kalkmilch ist das in der Abwasserbehandlung am häufigsten angewandte Fällungsverfahren. Bei diesem Verfahren sind Löslichkeiten der Schwermetalle zu beachten. Bei zu hohem pH-Wert steigt die Löslichkeit, da durch Anlagerung zusätzlicher

Hydroxid-Ionen lösliche Hydroxokomplexe gebildet werden. Für jedes Metall liegt das Minimum der Löslichkeit bei einem anderen pH-Wert. Daher ist es wichtig, vor der Behandlung die spezifischen Fällungsbedingungen der einzelnen Schwermetalle zu kennen. Da die Zusammensetzung und die Gehalte der Schadstoffe in der halophosphathaltigen Mutterlauge vom Leuchtstoffgemisch abhängig sind, wird das gereinigte Abwasser ständig kontrolliert, um sicherzustellen, dass die Werte aus der Einleiteerlaubnis eingehalten werden.

Im folgenden Experiment wird versucht, die salzsaure Mutterlauge mit Kalkmilch so lange zu alkalisieren, bis alle Schadstoffe aus der Lösung ausgefällt sind. Bei diesen Fällungen erfolgt die Dosierung der Kalkmilch bis die Suspensionen den pH-Wert von ca. 9 bis 11 erreichen. Anschließend werden von den Suspensionen Proben entnommen und die Inhaltstoffe analysiert. Die analytischen Daten zur Zusammensetzung der Inhaltstoffe in der gereinigten Mutterlauge in Abhängigkeit vom pH-Wert sind in **Tabelle 4.11** zusammengestellt.

Tab. 4.11: Typische Gehalte an Inhaltstoffen in einer mit Kalkmilch gereinigten halophosphathaltigen Mutterlauge

Inhaltstoff	Gehalt [mg/L]	
	Neutralisation bis pH-Wert 9,3	Neutralisation bis pH-Wert 11,5
Al	0,3	0,1
As	< 0,01	< 0,01
B	10,4	2,1
Ba	1,9	< 0,1
Co	< 0,01	< 0,01
Cr	< 0,01	< 0,01
Cu	21,7	< 0,2
Eu	< 0,01	< 0,01
Fe	< 0,1	< 0,01
Mg	< 0,01	< 0,01
Mn	< 0,1	< 0,01
PO ₄ ³⁻	< 2,0	< 2,0
Sb	0,5	< 0,05
Sr	5,6	0,5
V	< 0,1	< 0,1
Y	< 0,05	< 0,05
Zn	< 0,1	< 0,1

Aus den in dieser Tabelle zusammengestellten Werten geht hervor, dass bei dem Alkalisieren

des Abwassers bis zum pH-Wert von 9,3 ein Großteil der Schadstoffe ausgefällt wird. Es liegen jedoch die Metalle wie Strontium (Sr), Antimon (Sb) und Kupfer (Cu) in zu hohen Konzentrationen vor. Eine vollständige Abtrennung aller Schadstoffe wird erst bei einem pH-Wert der Suspension von 11,5 erreicht. Eine Entfernung der Schwermetallfracht und der wassergefährdenden Inhaltstoffe durch eine Behandlung in Form von Fällungsreaktionen mit Kalkmilch ist möglich. Im Rahmen der behördlichen Überwachungspflicht werden aus dem Ablauf der Abwasserreinigungsanlage jeweils Proben entnommen und auf die Einhaltung der Einleitererlaubnis überprüft.

4.5.2 Abtrennung von Seltenen Erden aus den Rückständen der Halophosphatlaugung

Wenn das Halophosphat vollständig abgetrennt wurde, besteht der Rückstand lediglich aus den Komponenten der Dreibandenleuchtstoffe. Sie enthalten in ihren Wirtsgittern die Seltenen Erden, deren Rückgewinnung das Ziel der chemischen Aufbereitung ist.

Zu den leicht in Säure löslichen SE-Verbindungen gehören die Seltenerdoxide. Ein Großteil des Yttriums und Europiums im Leuchtstoffgemisch stammt aus Yttriumeuropiumoxid. Im Yttriumeuropiumoxid beträgt der Europiumanteil im Verhältnis zu Yttrium jedoch nur ca. 5 %. Da Europiumverbindungen zurzeit aber die zweitteuerste Komponente bei der Herstellung von Dreibandenleuchtstoffen sind, ist eine Extraktion gerade dieses Elements unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht zu vernachlässigen.

Anhand der Angaben über den Gehalt an Yttrium und Europium aus der Tabelle A 4.1 im Anhang 4 lässt sich stöchiometrisch die prozentuale Menge der Yttrium- und Europiumoxide in 1 kg Leuchtstoffgemisch bestimmen. Die Gehalte an Y_2O_3 und Eu_2O_3 im Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch sind in der **Tabelle 4.12** eingetragen.

Tab. 4.12: Gehalte an Y_2O_3 und Eu_2O_3 im Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch

Leuchtstoffgemisch	Gehalt [Gew.-%]	
	Y_2O_3	Eu_2O_3
Kapp-Trenn	20,0	1,2
Shredder	8,8	0,5

Die SE-Oxide können nach der kalten Halophosphattrennung mit Salzsäure aus dem Leuchtstoffgemisch in einem separaten Aufbereitungsschritt extrahiert bzw. zusammen mit anderen Leuchtstoffbestandteilen in einer heißen salz- bzw. schwefelsauren Laugung aufgeschlossen werden. Die vollständige Extraktion der Elemente: Yttrium und Europium aus dem SE-Oxid steht im Mittelpunkt der im Folgenden beschriebenen Verfahren.

4.5.2.1 Laugung von Yttriumeuropiumoxid mit Salzsäure

Die salzsaure Laugung von Yttriumeuropiumoxid wurde bereits von Kirmse und Schilbach [18] sowie Radeke et al. [20] vorgeschlagen. Wie bereits im vorherigen Kapitel ausführlich behandelt, beginnen die SE-Oxide bei Temperaturen $> 20\text{ °C}$ in einer exothermen Reaktion in Lösung zu gehen. Die für eine vollständige Zersetzung der SE-Oxide erforderliche Temperatur liegt aber bei 80 °C . Die wesentlichen Reaktionen von Yttriumoxid und Europiumoxid mit Salzsäure werden in den folgenden Gleichungen dargestellt:



Das Auflösen der SE-Oxide in HCl ist ein exothermer Prozess. Um die Lösungswärme abschätzen zu können, sind folgende Angaben über das Auflösen von Y_2O_3 in HCl wichtig:

- $\Delta H = - 79,9\text{ kcal/Mol}$ entstehen bei Lösen von Y_2O_3 in 3,0 normaler HCl [58]
- $\Delta H = - 93,4\text{ kcal/Mol}$ entstehen bei Lösen von Y_2O_3 in 0,5 normaler HCl [58]

Der Anteil von 5 Gew.-% Eu_2O_3 verändert diese Werte nicht wesentlich.

4.5.2.1.1 Einfluss des Reagenzeinsatzes und der Feststoffkonzentration

Wie im vorherigen Kapitel angesprochen, liegt der günstige pH-Wert für das Lösen der Selten-Erd-Oxide bei 0. Beim heißen Laugungsprozess in stark saurer Umgebung ($\text{pH} = 0$, $T = 80\text{ °C}$) wird das gesamte Yttriumeuropiumoxid aufgeschlossen. Anhand der Gleichungen (4.13) und (4.14) und mit den Werten aus der Tabelle 4.12 wird der stöchiometrische Säurebedarf für das Laugen von Yttriumeuropiumoxid aus 1 kg vom Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch errechnet und in **Tabelle 4.13** zusammengestellt.

Tab. 4.13: Stöchiometrischer (HCl)-Bedarf zur Umsetzung von Y_2O_3 und Eu_2O_3 aus 1 kg vom Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch [Mol/kg]

	HCl-Bedarf [Mol/kg]	
	Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch	Shredder-Leuchtstoffgemisch
Y_2O_3	5,3	2,3
Eu_2O_3	0,2	0,1

Die optimale Säure- und Feststoffkonzentration zur Laugung von SE-Oxiden wird empirisch in folgender Weise ermittelt. Das Versuchsmaterial ist Yttriumeuropiumoxid (Primärleuchtstoff der OSRAM GmbH). Ca. 5 % des Yttriums im Kristallgitter sind dabei durch Europium ersetzt, so dass diese Verbindung folgendermaßen dargestellt werden kann: $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$. Daraus ergibt sich eine Mol-Masse von 232,117 g/Mol. Die zur Laugung festgelegten Versuchsparameter werden im Folgenden aufgelistet:

Versuch 1: 50 g Yttriumeuropiumoxid werden in 50 mL deionisiertem Wasser suspendiert und anschließend die stöchiometrische Menge 25 %-iger Salzsäure, d.h. 169 mL, zur Suspension zugegeben. Die Feststoffkonzentration beträgt somit 220 g/L.

Versuch 2: 50 g Yttriumeuropiumoxid werden in 50 mL deionisiertem Wasser suspendiert, anschließend werden in die Suspension 186 mL 25 %-iger Salzsäure zudosiert (die Menge entspricht einem 10 %-igen Säureüberschuss). Die Feststoffkonzentration beträgt 210 g/L.

Versuch 3: 50 g Yttriumeuropiumoxid werden mit der 10 %-überstöchiometrischen Menge an Salzsäure, d.h. 186 mL 25 %-iger Salzsäure, vermischt. Die Feststoffkonzentration beträgt somit 268 g/L.

Wie aus den Gleichungen (4.13) und (4.14) hervorgeht, entspricht die Reaktion einer Neutralisation und führt zur Erhöhung des pH-Wertes der Lösung. Dieser pH-Wert ist demnach ein Indikator des Reaktionsverlaufs. Die Abhängigkeit des pH-Wertes von Temperatur bei den Versuchen 1-3 zeigt die **Abbildung 4.36**.

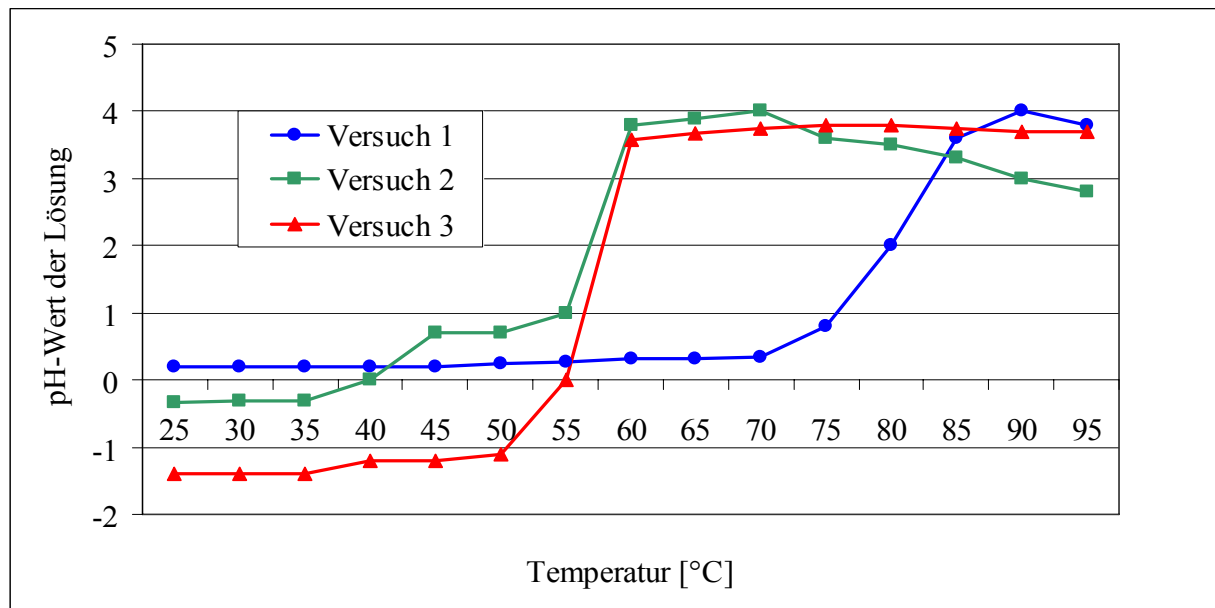


Abb. 4.36: Änderungen des pH-Wertes während der Lösereaktion der SE-Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur

Wenn die Temperatur den Wert von 30 °C übersteigt, beginnt die Auflösung des Yttriumeuropiumoxids. Aus den in der Abbildung 4.36 dargestellten pH-Kurven geht hervor, dass in den Lösungen mit Säureüberschuss (Versuch 2 und 3) die Yttriumeuropiumoxid-Auflösung rasch verläuft. Bei Zugabe der Säure zur Leuchtstoffsuspension springt die Reaktion sofort an. Das zusätzliche Aufheizen der Lösung beschleunigt die Reaktionen so, dass die Umsetzung schlagartig verläuft und zur vollständigen Auflösung der SE-Oxide bei 70 °C führt. Bei Versuch 3 setzt die Reaktion verzögert ein, bei 80 °C wird hier die vollständige Umsetzung erreicht. Aus dem Verlauf der Kurve von Versuch 1 lässt sich ersehen, dass die Aufschlussreaktion der Oxide sehr langsam verläuft und erst eine Temperatur von 75 °C eine Reaktion auslöst. Die Oxide werden dabei jedoch nicht vollständig aufgelöst, obwohl der pH-Wert der Lösung ansteigt und sich letztendlich stabilisiert. Bei einer Temperatur von 90 °C beginnt das Wasser abzukochen. Demzufolge sinkt der pH-Wert der Lösung wieder ab.

Diese drei Versuche verdeutlichen, dass ein Säureüberschuss von etwa 10 % notwendig ist, um ein rasches und vollständiges Auflösen der SE-Oxide zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Feststoffkonzentration nicht entscheidend für den Löseprozess ist. Um eine ausreichende Durchmischung der Suspension zu gewährleisten, wird das Leuchtstoffgemisch vorher in deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:1 suspendiert und zur Herstellung der

Säurelösung so viel Säure eindosiert, bis die Suspension den pH-Wert von 0 bei einer Feststoffkonzentration von 330 g/L erreicht. Diese Vorgehensweise gleicht der Halophosphat-Laugung und lässt eine gemeinsame Laugung von Halophosphaten und SE-Oxiden im heißen Prozess zu.

4.5.2.1.2 Einfluss der Laugungsdauer

Um die Laugungsdauer zu ermitteln, werden die Yttriumeuropiumoxidproben (Primärleuchtstoff der OSRAM GmbH) bei Temperatur von 80 °C so lange gelaugt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Leuchtstoffproben werden zuerst mit deionisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 1:1 vermischt. Anschließend wird zu den Suspensionen 25 %-ige Salzsäure zugegeben, bis der pH-Wert jeweils 0 erreicht. Die Reaktionswärme der Umsetzung der SE-Oxide mit Salzsäure erhöht die Temperaturen der Suspensionen. Die Laugungstemperatur von 80 °C wird auf einer elektrischen Heizplatte konstant gehalten. Das Ausbringen der SE-Oxide in Abhängigkeit von der Zeit wird in **Abbildung 4.37** gezeigt.

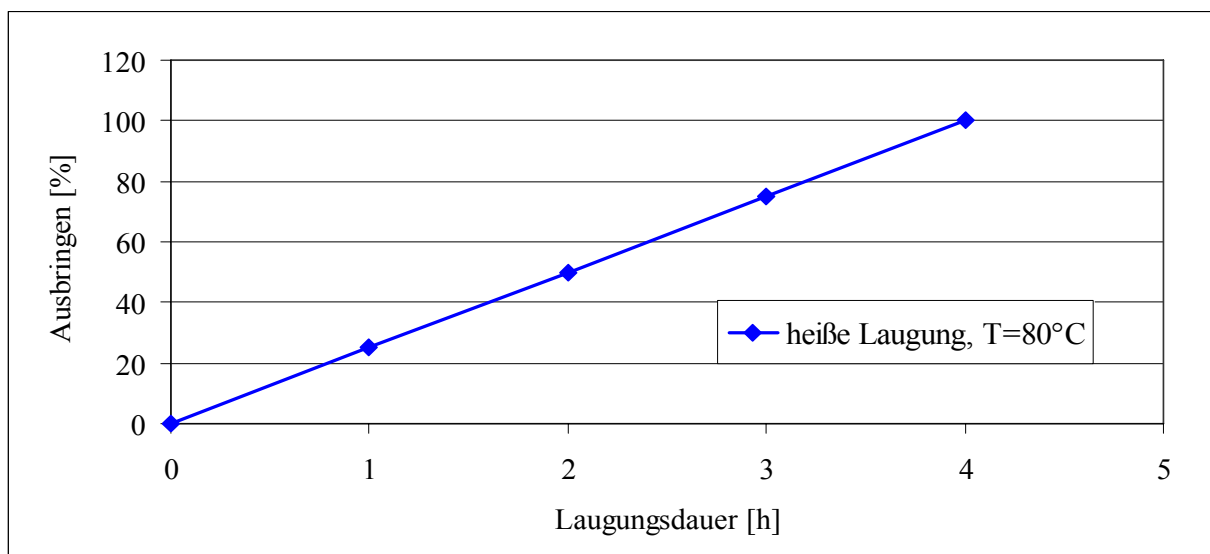


Abb. 4.37: Ausbringen von Yttriumeuropiumoxid bei der heißen Laugung mit Salzsäure in Abhängigkeit von der Laugungsdauer, pH = 0

Aus der Abbildung lässt sich ersehen, dass das Yttriumeuropiumoxid-Ausbringen mit steigender Temperatur zunimmt. Bei der Temperatur von 80 °C verläuft die Auflösung so rasch, dass die Laugungsdauer von 4 Stunden für eine vollständige Auflösung ausreichend ist.

Aus dem Versuch geht hervor, dass bei der gemeinsamen Laugung von Halophosphaten und SE-Oxiden beide Verbindungen während der 4-stündigen Laugungsdauer vollständig in Lösung gebracht werden.

Um eine Aussage über das Ausbringen der Seltenen Erden aus den übrigen schwer in Säure löslichen Bestandteilen des Leuchtstoffgemisches wie SE-Phosphate und SE-Aluminate zu treffen, werden 500 g des Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemischs bei einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 0 mit Salzsäure gelaugt. Bei Säurezugabe zur wässrigen Leuchtstoffgemischsuspension steigt die Temperatur der Suspension durch die Reaktionswärme von 20 °C auf 35 °C. Um die Laugungstemperatur von 80 °C zu erreichen, wird die Suspension unter ständigem Rühren ca. 30 Minuten erwärmt und anschließend 4 Stunden gelaugt. Nach der 4-stündigen Laugungsdauer wird die Heizung ausgeschaltet, damit die Suspension langsam abkühlt. Anschließend wird der unlösliche Rückstand mittels Fest/Flüssig-Trennung von der salzsauren Mutterlauge abgetrennt. Die in der Mutterlauge vorliegenden Seltenen Erden werden mit Oxalsäurelösung als Oxalate gefällt und zu Oxiden gegläht. Typische Gehalte an Seltenen Erden im gefällten Material werden in **Tabelle 4.14** dargestellt.

Tab. 4.14: Gehalte an Seltenen Erden (als Oxide) im Fällungsprodukt nach salzsaurer Laugung der Yttriumeuropiumoxide aus dem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch (Gehalte sind auf 100 % normiert)

SE-Oxide	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
Gehalt [Gew.-%]	1,1	4,3	5,8	< 0,1	2,4	86,4

Anhand der in der Tabelle dargestellten Werte von Terbium (Tb), Gadolinium (Gd) und Cer (Ce) lässt sich feststellen, dass die heiße salzsaure Laugung nicht nur die SE-Oxide sondern auch schwer lösliche Verbindungen wie SE-Phosphate, SE-Borate und SE-Aluminate angreift. Da Lanthan gegenüber Tb und Ce in so niedriger Konzentration vorliegt, lässt sich nur damit erklären, dass Terbium und Cer nicht aus SE-Phosphaten sondern überwiegend aus den säurebeständigen SE-Aluminaten stammen. Da man bei dem im Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Versuch kein Ausbringen von Primärleuchtstoffen BAM und CAT bei der Behandlung mit Salzsäure feststellen konnte, lässt sich anhand dieser Ergebnisse aussagen, dass bei Einsatz der Alt-Leuchtstoffe im Vergleich zu den Primärleuchtstoffen Unterschiede

in Hinsicht auf die Löslichkeit auftreten. Das Auflösen der Seltenen Erden aus anderen Leuchtstoffgemisch-Komponenten ist im Hinblick auf die Erzeugung von synthetischen SE-Konzentraten vorteilhaft.

4.5.2.2 Laugung von Yttriumeuropiumoxid mit Schwefelsäure

Wie schon in den vorherigen Kapiteln angesprochen gehen die Seltenerdoxide in stark saurer Lösung ($\text{pH} = 0$) bei höheren Temperaturbereich und ständigem Rühren vollständig in Lösung. Es ist auch möglich, das Yttriumeuropiumoxid durch Laugung mit Schwefelsäure vom Leuchtstoffgemisch abzutrennen. Der Reaktionsablauf beim schwefelsauren heißen Laugen ist dem Laugen mit Salzsäure prinzipiell sehr ähnlich. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist jedoch der wesentlich geringere Säurevolumenverbrauch. Wie im Kapitel 4.5.1.5 bereits angesprochen, reagieren die Seltenen Erden mit freien Sulfat-Ionen aus der Schwefelsäure zu Doppelsulfaten, gemäß:



Das Kristallwasser in der Grundformel der Yttrium- und Europium-Doppelsulfate wird in den Gleichungen vernachlässigt.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen haben die Ermittlung der optimalen Laugungsparameter sowie eine Erarbeitung eines Verfahrens zu einer schwefelsauren Extraktion von Yttrium und Europium aus Leuchtstoffgemischen zum Ziel.

4.5.2.2.1 Einfluss des Reagenzeinsatzes

Anhand der Gleichungen (4.15) und (4.16) und der in der Tabelle 4.12 erfassten Gehalte an Y_2O_3 und Eu_2O_3 wird der stöchiometrische Schwefelsäurebedarf für das Laugen von Yttriumeuropiumoxid aus 1 kg vom Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch errechnet und in der **Tabelle 4.15** dargestellt.

Tab. 4.15: Stöchiometrischer Schwefelsäure-Bedarf zur Umsetzung von Y_2O_3 und Eu_2O_3 aus 1 kg vom Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch [Mol/kg]

	H_2SO_4-Bedarf [Mol/kg]	
	Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch	Shredder-Leuchtstoffgemisch
Y_2O_3	2,6	1,2
Eu_2O_3	0,1	0,05

Ein erforderlicher Säureeinsatz für das vollständige Yttriumeuropiumoxid-Ausbringen wird zunächst anhand des halophosphatfreien Shredder-Leuchtstoffgemisches ermittelt. Die Halophosphate werden mit Hilfe der kalten Laugung mit Salzsäure aus dem Gemisch entfernt. Es werden 100 g dieses Leuchtstoffgemisches bei stöchiometrischen und 10 % überstöchiometrischen Säureeinsätzen gelaugt. Im Folgenden wird der Einfluss des Säureeinsatzes auf die Löslichkeit der Yttriumeuropiumoxide und die Selektivität der Laugung in Bezug auf die anderen Leuchtstoffgemisch-Komponenten überprüft.

Ausschlaggebend für die einzusetzenden Säuremengen sind die Angaben über Yttrium- und Europiumoxid-Gehalte aus der Tabelle 4.12 und die Reaktionen (4.15) und (4.16). Demzufolge ergeben sich bei einem Gehalt von 9,3 Gew.-% Yttriumeuropiumoxid ($\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_3$) als stöchiometrische und 10 % überstöchiometrische Menge 6,7 mL bzw. 7,3 mL an 95 %-iger Schwefelsäure (Dichte $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,84 \text{ g/cm}^3$). Um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen, werden Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 250 g Leuchtstoffgemisch pro Liter deionisiertem Wasser angesetzt. Die Säurezugabe verändert diese Feststoffkonzentration nicht wesentlich. Aus Sicherheitsgründen wird im Versuch die Säure tropfenweise unter ständigem Rühren in die vorgelegte Leuchtstoffgemischsuspension dosiert. Diese Methode hat gegenüber dem umgekehrten Verfahren, dem Eintragen des Leuchtstoffpulvers in die vorgelegte Säure, den Vorteil, dass eine Flüssigkeit leichter gleichmäßig zu dosieren ist als ein Feststoff. Die Säurezugabe verringert den pH-Wert der Suspensionen; bei stöchiometrischer Säuremenge liegt er im Bereich von 1-2, bei überstöchiometrischer dagegen < 1 . Zur Laugung des Yttriumoxides werden folgende Versuchsparameter festgelegt: Laugungsdauer = 4 Stunden, Temperatur = 80 °C.

Nach der vorgegebenen Laugungsdauer wird der unlösliche Rückstand mittels Filtration von der Mutterlauge entfernt. Um die Selten-Erd-Doppelsulfate aus dem Rückstand zu eluieren, wird dieser mit kaltem Wasser zweimal gewaschen und wiederum eine Fest/Flüssig-Trennung

vorgenommen. Der Rückstand, der bei optimaler Laugung aus unlöslichen SE-Phosphaten und SE-Aluminaten besteht, bleibt als Restprodukt. Die in dem schwefelsauren Filtrat und im Waschwasser vorhandenen SE-Ionen werden als Oxalate ausgefällt und zu Oxiden geglüht. Zur Überprüfung der Qualität der Laugung werden die festen Phasen anschließend mit RFA analysiert. Typische Gehalte an Inhaltsstoffen im Rückstand und in den Fällungsprodukten aus dem Filtrat und Waschwasser werden in **Tabelle 4.16** zusammengestellt.

Tab. 4.16: Gehalte an Inhaltsstoffen im Rückstand und in den Fällungsprodukten aus dem Filtrat und Waschwasser nach schwefelsaurer Laugung von Yttriumeuropiumoxid aus dem Shredder-Leuchtstoffgemisch

Element	Hauptbestandteile und ihre Gehalte [Gew.-%]*					
	stöchiometrischer Säureeinsatz			10 % überstöchiometrischer Säureeinsatz		
	Rückstand	Filtrat	Waschwasser	Rückstand	Filtrat	Waschwasser
Al	7	-	-	7	-	-
Ba	27	-	-	30	-	-
Ca	20	-	1	20	-	13
Eu	-	6	9	-	6	7
Na	1	-	-	2	-	-
P	2	1	-	1	2	-
S	17	1	-	17	20	-
Si	10	-	-	13	-	-
Sr	6	-	-	6	-	-
Y	4	88	86	-	69	76

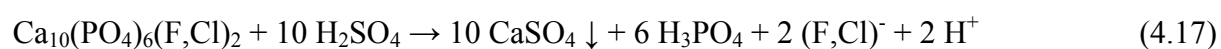
* - Die Konzentrationsangaben sind halbquantitativer Natur; die Konzentrationsberechnung ist auf 100 % normiert; Sauerstoff und Kohlenstoff ist nicht berücksichtigt. Die Nebenbestandteile (Konzentration < 1 %) werden nicht angegeben

Um erste Aussagen über die Löslichkeit der Yttriumeuropiumoxide zu treffen, werden die für YOE charakteristischen Elemente Y und Eu betrachtet. Anhand der in der Tabelle dargestellten Werte lässt sich feststellen, dass eine Laugung mit 10 %-igem Säureüberschuss zu einem vollständigen Yttriumeuropiumoxid-Ausbringen führt. Es sind im Rückstand im Gegensatz zur Laugung mit stöchiometrischem Säureeinsatz keine Spuren von Yttrium nachweisbar. Der überstöchiometrische Säureeinsatz wirkt sich aber nachteilig auf die Selektivität der Laugung aus. In dem aus dem Waschwasser gefällten Material wird eine hohe Konzentration an Calcium (Ca) gefunden. Das Auftreten von Calcium im gefällten Material kann auf ausgelaugte Halophosphatrete oder angegriffene Glassplitter zurückgeführt werden. Über das Ausbringen der Seltenen Erden aus den SE-Phosphaten und SE-Aluminaten lässt

sich allerdings keine Aussage treffen, da die charakteristischen Elemente wie Terbium (Tb), Gadolinium (Gd) und Lanthan (La) in zu niedrigen Konzentrationen im Shredder-Leuchtstoffgemisch vorliegen. Die Umsetzungsquote der Seltenen Erden in Doppelsulfate hängt wesentlich von der Konzentration der Sulfat-Ionen in der Lösung ab. Je höher die Sulfat-Konzentration ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Seltenen Erden Doppelsulfate bilden. Allgemein kann man feststellen, dass eine Laugung bei einem pH-Wert von 1 zur vollständigen Auflösung der SE-Oxide führt. In großtechnischen Versuchen wird zur wässrigen Leuchtstoffgemischsuspension unter ständigem Rühren 95 %-ige Schwefelsäure zugegeben bis die Suspension einen pH-Wert von < 1 erreicht und sich stabilisiert.

4.5.2.2.2 Einfluss der Feststoffkonzentration

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, die Halophosphate, SE-Oxide und sogar schwerlösliche SE-Phosphate auflöst. Wenn in Rückständen aus der Halophosphatbehandlung unabgetrennte Reste von Halophosphaten vorliegen, lösen sie sich in einer schwefelsauren Lösung ($\text{pH} = 0$) bereits bei Umgebungstemperatur rasch auf. Aus dem Halophosphat dissoziieren dabei Ca^{2+} -Ionen und reagieren sofort mit Sulfat-Ionen SO_4^{2-} aus der Schwefelsäure zu schwerlöslichem Calciumsulfat, zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



In der stark sauren Suspension liegen die Phosphat-Ionen als Phosphorsäure (aq.) vor. Wie im Kapitel 4.5.1.4 erwähnt, bindet das Calciumsulfat die Wassermoleküle und reagiert zu Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die SE-Ionen reagieren ebenfalls mit Sulfat-Ionen zu festen Doppelsulfaten, die auch fähig sind, die Wasser-Moleküle zu binden. Wie bereits gesagt, treten die SE-Doppelsulfate meistens als Oktahydrate auf. Die Bildung der Doppelsulfate und vor allem der Calciumsulfate erhöht deutlich die Feststoffkonzentration der Leuchtstoffgemischsuspension.

Um den Einfluss der Halophosphatreste auf die Feststoffkonzentration und das Verhalten der SE-Oxide während der schwefelsauren Behandlung nachzuvollziehen, werden im Folgenden Löseversuche von Yttriumeuropiumoxid und Halophosphat (Primärleuchtstoffe der OSRAM GmbH) mit Schwefelsäure beschrieben. 50 g Yttriumeuropiumoxid und 50 g Halophosphat werden dazu in deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:3 suspendiert; anschließend wird unter

ständigem Rühren 95 %-ige Schwefelsäure dazugegeben, bis der pH-Wert 0 beträgt. Die Suspension wird auf 80 °C aufgeheizt und 4 Stunden gelaugt. Die Aufschlussreaktion der Halophosphate und Yttriumeuropiumoxide verläuft dabei schlagartig. Nach der Stabilisierung des pH-Wertes der Suspension wird der Feststoff abfiltriert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Anschließend wird der Rückstand mit dem Röntgendiffraktometer (X-Ray-Diffraktion; XRD) URD 6 der Firma Seifert analysiert. Die Meßmethode erlaubt die röntgenographische Phasenanalyse von Festkörpern und Ermittlung der Kristallstruktur der Probe [59]. Das Röntgendiffraktogramm des Rückstands aus der Halophosphat- und Yttriumeuropiumoxid-Umsetzung mit Schwefelsäure ist in der **Abbildung 4.38** dargestellt.

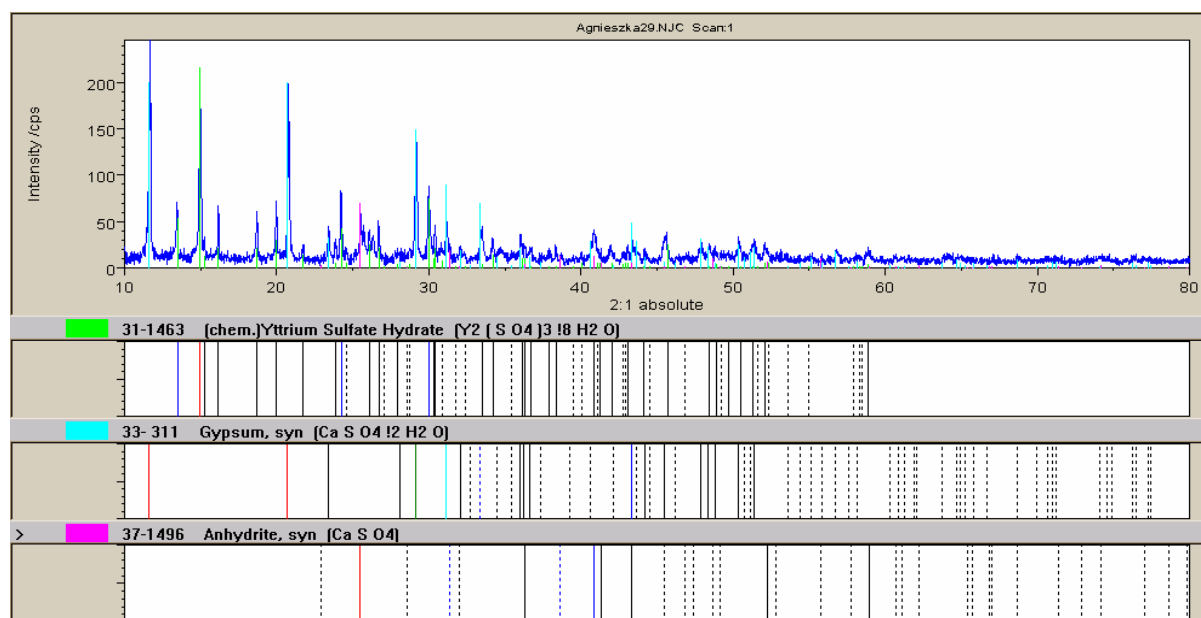


Abb. 4.38: Röntgendiffraktogramm des Rückstands aus der Yttriumeuropiumoxid- und Halophosphat-Umsetzung mit Schwefelsäure (Winkelbereich 2θ : 10-80)

Daraus lässt sich ersehen, dass Yttrium als Doppelsulfat-Oktahydrat-Verbindung $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ und Calciumsulfat entweder als wasserfreies Anhydrit oder als wasserhaltiger Gips vorliegt. Das ständige Rühren steigert die Effektivität der Laugung und beugt Einschlüssen von Leuchtstoffpartikeln in den frisch gefällten Gipspartikeln vor. Die röntgenographische Untersuchung ergibt im Feststoff deshalb keine unaufgelösten Yttriumeuropiumoxide und Halophosphate. Trotz der sehr hohen Feststoffkonzentration wird das gesamte Yttriumeuropiumoxid aufgelöst. Yttrium und Europium liegen teilweise als

Doppelsulfate im Feststoff oder in ionischer Form in Lösung vor. Das Volumen des entstandenen Feststoffs ist ca. 70 % größer als das des Ausgangsmaterials. Wegen der starken Wasserbindung durch die Calcium- und SE-Sulfate soll während des Versuchs jederzeit eine ausreichende Wassermenge in der Lösung zur Verfügung stehen, um den aufgeschlammten Zustand aufrechtzuerhalten. Bei der Laugung der halophosphathaltigen Leuchtstoffgemische muss deshalb, abhängig vom Halophosphat-Anteil, eine Feststoffkonzentration von 200 g/L eingesetzt werden. Nach der Fest/Flüssig-Trennung wird der Rückstand mit kaltem deionisiertem Wasser gewaschen, wobei die SE-Doppelsulfate in Lösung gehen. Die Lösung kann zur SE-Separationsanlage geleitet werden, oder die Seltenen Erden werden sowohl aus der schwefelsauren Lösung als auch aus dem Waschwasser als Oxalate ausgefällt.

Die Laugung mit Schwefelsäure kann eine Methode zur Abtrennung der Halophosphate darstellen. Bei der Laugung der Leuchtstoffgemische mit Schwefelsäure werden die abzutrennenden unerwünschten Halophosphate im Niederschlag und die erwünschten Seltenen Erden in der Lösung verbleiben. Diese Methode zur Halophosphatabtrennung kann jedoch nur bei halophosphatarmen Leuchtstoffgemischen Anwendung finden. Bei der Laugung der Leuchtstoffgemische, die überwiegend aus Halophosphaten bestehen, wird eine erhebliche Menge von Calciumsulfat gefällt. In dieser Rückstandsmasse werden auch die ungelösten SE-Phosphate und SE-Aluminate eingeschlossen. Eine Extraktion der Seltenen Erden aus diesen Gemischen wird dadurch erschwert.

4.5.2.2.3 Einfluss der Temperatur

Wie in vorherigen Abschnitten angesprochen, bleibt es bei der schwefelsauren Laugung der SE-Oxide unter den beschriebenen Bedingungen nicht aus, dass neben den Oxiden auch die SE-Phosphate und SE-Aluminate angegriffen werden. Darüber hinaus ist bekannt, dass in der Erzaufbereitung für den Aufschluss von Monazit, einem als Phosphat vorliegendem Seltenerd-Erz, ein Verfahren beschrieben wird, in dem bei höheren Temperaturen die Schwefelsäure das schwerlösliche Lanthanphosphat angreift und in Lösung bringt. Diese Mineralaufbereitungsmethode wird zum Aufschließen der im Leuchtstoffgemisch vorliegenden SE-Phosphate vorgeschlagen und im Kapitel 4.5.3 beschrieben.

4.5.2.2.4 Einfluss der Laugungsdauer

Im Folgenden wird der Einfluss der Laugungsdauer auf das Löseverhalten von Yttriumeuropiumoxiden überprüft. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Laborversuche zeigen, dass eine 4-stündige Laugungsdauer ein vollständiges Ausbringen von YOE mit Schwefelsäure gestattet. Im folgenden Versuch steht neben der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung auch die auftretende Extraktion der Elemente aus anderen Komponenten des Leuchtstoffgemischs im Mittelpunkt des Interesses. Die Laborversuche zum Lösen von YOE mit Salzsäure ergeben, dass bei einer 2-stündigen Laugung bei 80 °C das Yttriumeuropiumoxid vollständig in Lösung geht. Daher wird das Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch zunächst 2 und 4 Stunden mit schwefelsaurer Lösung gelaugt. Da das Leuchtstoffgemisch die Halophosphatreste enthält, werden mit deionisiertem Wasser Suspensionen mit einer Feststoffkonzentration von 200 g/L hergestellt. Der pH-Wert der Lösungen von 0 und eine Laugungstemperatur von 80 °C bleiben konstant. Nach der festgesetzten Laugungsdauer wird der Rückstand mittels Fest/Flüssig-Trennung von der Mutterlauge entfernt und mit kaltem deionisiertem Wasser bei Feststoffkonzentration von 500 g/L gewaschen. Die schwefelsaure Lösung wird im Folgenden mit dem Waschwasser vermischt. Bei der anschließenden Fällung werden die Seltenen Erden aus dieser Mischung als Oxalate ausgeschieden. Zur Überprüfung der Qualität der Trennung werden beide festen Phasen anschließend mit RFA analysiert. Die zugehörigen Analysen sind in **Tabelle 4.17** dargestellt.

Tab. 4.17: Gehalte an SE-Oxiden im Fällungsprodukt nach schwefelsaurer Laugung von Yttriumeuropiumoxiden aus dem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch in Abhängigkeit von Laugungsdauer (Gehalte sind auf 100 % normiert)

Laugungsdauer	Gehalt an Seltenen Erden [Gew.-%]						
	CaO	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
2 Stunden	78,9	< 0,1	0,9	0,2	0,1	0,2	19,6
4 Stunden	0,4	< 0,1	7,6	3,0	< 0,1	0,2	88,6

Tabelle 4.17 verdeutlicht die Aussage, dass bei der Laugung der halophosphathaltigen Leuchtstoffgemische mit Schwefelsäure die Halophosphate sehr leicht lösbar sind und rasch vollständig ausgebracht werden. Die 2-stündige Laugungsdauer reicht nicht aus, um die freigesetzten Calcium-Ionen sich als Calciumsulfat zu binden. Sie bleiben in Lösung und

werden gemeinsam mit den in Lösung vorliegenden Selten-Erd-Ionen als Oxalate ausgefällt. Anhand der in Tabelle 4.17 dargestellten Werte ergibt sich, dass der Halophosphatanteil sich mit Verlängerung der Laugungsdauer im gefällten Material vermindert. Während der Laugungsdauer von 4 Stunden werden auch die Yttriumeuropiumoxide vollständig ausgebracht und vom gefällten Calcium separiert. Die Konzentrationen von Cer (Ce) und Terbium (Tb) bleiben unabhängig von den gewählten Laugungsdauern konstant. Der Gehalt an Gadolinium (Gd) nimmt dagegen mit verlängerter Laugungszeit zu.

4.5.2.3 Fällung von Seltenen Erden

Zur Gewinnung der Seltenen Erden aus den Lösungen wird eine Oxalatfällung eingesetzt. Beim Fällern wird die feste Oxalsäure bzw. eine 10 %-ige Oxalsäurelösung angewendet. Da die Oxalsäure sich problemlos bei Temperaturen von 40-50 °C auflöst, wird zur Vorbereitung der Oxalsäurelösung im Kessel warmes Wasser vorgelegt und zunächst die Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) bei voll geöffneter Absaugung eingetragen und unter ständigem Rühren gelöst. Vor Beginn des Fällvorgangs mit fester Oxalsäure muss die seltenerdhaltige Lösung vor der Zugabe der Oxalsäure auch diese erforderliche Temperatur haben. Die Oxalsäure wird langsam unter ständigem Rühren zur vorgelegten SE-Lösung zugegeben. Durch diese Vorgehensweise wird nicht nur ein Prozessschritt zur Oxalsäurelösung-Herstellung eingespart, sondern auch die anfallenden Mengen an Mutterlauge verringert. Die Lösereaktion von Oxalsäure wird in folgender Gleichung gezeigt.

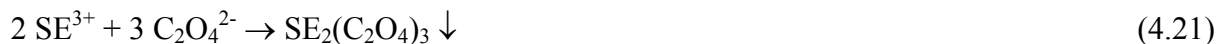


Die Ausbeute an SE-Oxalat wird über Reaktionsgleichgewichte:



beschrieben. Da sie vom Überschuss an Oxalsäure sowie vom pH-Wert der Fällung abhängig ist [60], wird mit einem Oxalsäureüberschuss von 10 % gearbeitet. Der für die Fällung optimale pH-Wert liegt unter 4. Nach der Zugabe wird die Suspension so lange gerührt, bis die Temperatur am Ende der Fällung auf Umgebungstemperatur von ca. 20 °C abgesunken ist. Wenn die Temperatur im Behälter unter 20 °C sinkt, kann Oxalsäure aus der Lösung

auskristallisieren. Die Fällung der Seltenen Erden stellt folgende Gleichung dar.



Anschließend wird das Fällprodukt durch Fest/Flüssig-Trennung von der Mutterlauge abgetrennt und mit kaltem deionisierten Wasser gewaschen. Das noch feuchte SE-Mischoxalat wird in Quarzschalen eingefüllt. Die Schalen werden ohne Deckel bei Temperatur 850 °C 5 Stunden geglüht. Das Glühgut aus der Oxalat-Mischung ist ein vollständig umgesetztes SE-Mischoxid. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Glühtiegel in einen Behälter gesammelt.

4.5.3 Laugung von Selten-Erd-Phosphaten mit Schwefelsäure in Anlehnung an die Monazit-Aufbereitung

Zu den schwer in Säuren löslichen Verbindungen gehört vor allem das mit Cer und Terbium dotierte Lanthanphosphat (LAP). Bei durchschnittlicher Dotierung lässt es sich mit folgender Form beschreiben $(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,3}\text{Tb}_{0,1})\text{PO}_4$. Aus dieser chemischen Zusammensetzung lässt sich errechnen, dass die Seltenen Erden einen Anteil von ca. 60 Gew.-% im LAP haben. Der Aufschluss dieser Verbindung und die Gewinnung der Seltenen Erden, besonders von Terbium, ist das Ziel dieses Aufbereitungsverfahrens. Anhand der Angaben des Lanthan-Gehalts im Kapp-Trenn- bzw. Shredder-Leuchtstoffgemisch aus der Tabelle A 4.1 im Anhang 4 wird die prozentuale Menge des Lanthanphosphats mit 1,6 Gew.-% bzw. 1,8 Gew.-% berechnet. Heutzutage liegt diese Verbindung in Leuchtstoffabfällen in geringen Gewichtsanteilen vor. In Laufe der Zeit ist aber eine Steigerung zu erwarten, da immer mehr Leuchtstofflampenhersteller den Grünanteil CAT bei der Farbmischung durch LAP ersetzen.

Mit Cer und Terbium dotiertes Lanthanphosphat wird üblicherweise durch die vereinfachte Summenformel $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$ beschrieben und hat somit die Grundstruktur von Monazit $(\text{SE})\text{PO}_4$. Monazit gehört zur Mineralgruppe der Ceriterden; der maximale Gehalt an Seltenen Erden beträgt in diesen Mineralien 70 %, vor allem Ce, La, Eu und Nd [61]. Zum Aufschließen des schwerlöslichen Lanthanphosphats werden die Methoden zur Mineralienverarbeitung von Monazit angewendet, d.h. Aufschluss in Säuren oder Laugen. Der saure Aufschluss wird in diesem Kapitel ausführlich beschrieben, der alkalische Aufschluss im Kapitel 4.5.4.2.

Beim sauren Aufschluss von Monazit wird das Mineral unter Einwirkung stark schwefelsaurer Lösung auf Temperaturen zwischen 120-230 °C aufgeheizt. Unter diesen Bedingungen findet die Umsetzung der Phosphate in die SE-Doppelsulfate, gemäß folgender Reaktionsgleichung, statt:



In stark saurer Umgebung (pH = 0) reagieren die freien Phosphat- und Wasserstoff-Ionen zu Phosphorsäure.

Anhand der Gleichung (4.22) und der Mol-Masse des Lanthanphosphats von 236,24 g/Mol sowie der analytisch bestimmten La-Gehalte der Kapp-Trenn- und Shredder-Leuchtstoffgemische (siehe Tabelle A 4.1 im Anhang 4) ergibt sich der stöchiometrische Schwefelsäurebedarf für das jeweilige Laugen des Lanthanphosphats in beiden Leuchtstoffgemischen:

- 0,09 Mol H_2SO_4 pro 1 kg Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch,
- 0,10 Mol H_2SO_4 pro 1 kg Shredder-Leuchtstoffgemisch.

Da das Lanthanphosphat in beiden Leuchtstoffgemischen annähernd gleich ist, ist somit der Verbrauch in beiden Fällen fast gleich.

Der saure Aufschluss der SE-Phosphate kann entweder gemeinsam mit der Halophosphatabtrennung und Yttriumeuropiumoxid-Laugung oder als separater Prozess nach der Halophosphat- und SE-Oxid- Abtrennung durchgeführt werden.

Im ersten Fall, wenn die SE-Phosphate gemeinsam mit den Halophosphaten und SE-Oxiden aufgeschlossen werden, wird bei der Leuchtstoffgemisch-Suspension immer der Halophosphatanteil beachtet. Weil das Ausfällen von Calciumsulfat den Feststoffanteil während des Aufschlussverfahrens erhöht, muss das Leuchtstoffgemisch im Verhältnis von mindestens 1:5 (200 g/L) in deionisiertem Wasser suspendiert werden. Im zweiten Fall wird das nach der Halophosphat- und Yttriumeuropiumoxidabtrennung verbliebene Leuchtstoffgemisch wegen der Bildung wasserhaltiger Doppelsulfate in deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:4 (250 g/L) suspendiert. Da die stöchiometrische Säuremenge zu gering ist, um eine stark saure Lösung zu erzeugen, wird anschließend zur Suspension unter ständigem Rühren langsam Schwefelsäure zudosiert bis die Suspension den pH-Wert von 0 erreicht.

Danach wird diese schwefelsaure Suspension auf Temperaturen zwischen 160-180 °C aufgeheizt. Die Laborversuche zum Aufschluss des LAP-Primärleuchtstoffs der OSRAM GmbH ergeben, dass zu einer vollständigen Umsetzung eine 6-stündige Laugungsdauer erforderlich ist. Bei diesen Laugungsparametern wird das Lanthanphosphat vollständig zu den SE-Doppelsulfaten umgesetzt.

Im Folgenden wird überprüft, ob die oben genannten Laugungsbedingungen einen optimalen Abtrennungsgrad der SE-Phosphate aus Leuchtstoffgemisch gewährleisten. Zu diesem Zweck werden 100 g des Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisches in der schwefelsauren Lösung bei Temperatur von 180 °C unter ständigem Rühren 6 Stunden gelaugt. Wenn die Suspension abgekühlt ist, wird der Feststoff abfiltriert und mit deionisiertem kaltem Wasser im Gewichtsverhältnis 1:2 (Feststoffkonzentration 500 g/L) vermengt und ca. 2 Stunden gründlich gewaschen, um die Doppelsulfate in Lösung zu bringen. Nach der Abtrennung des Waschwassers vom Rückstand, wird es mit der schwefelsauren Mutterlauge gemischt. Aus dieser Mischung werden dann die Seltenen Erden mit Oxalsäurelösung als Oxalate gefällt. Die elementare Zusammensetzung des Rückstands und der Oxalate wird schließlich mit Hilfe der EDX bestimmt, siehe **Abbildung 4.39a** und **4.39b**.

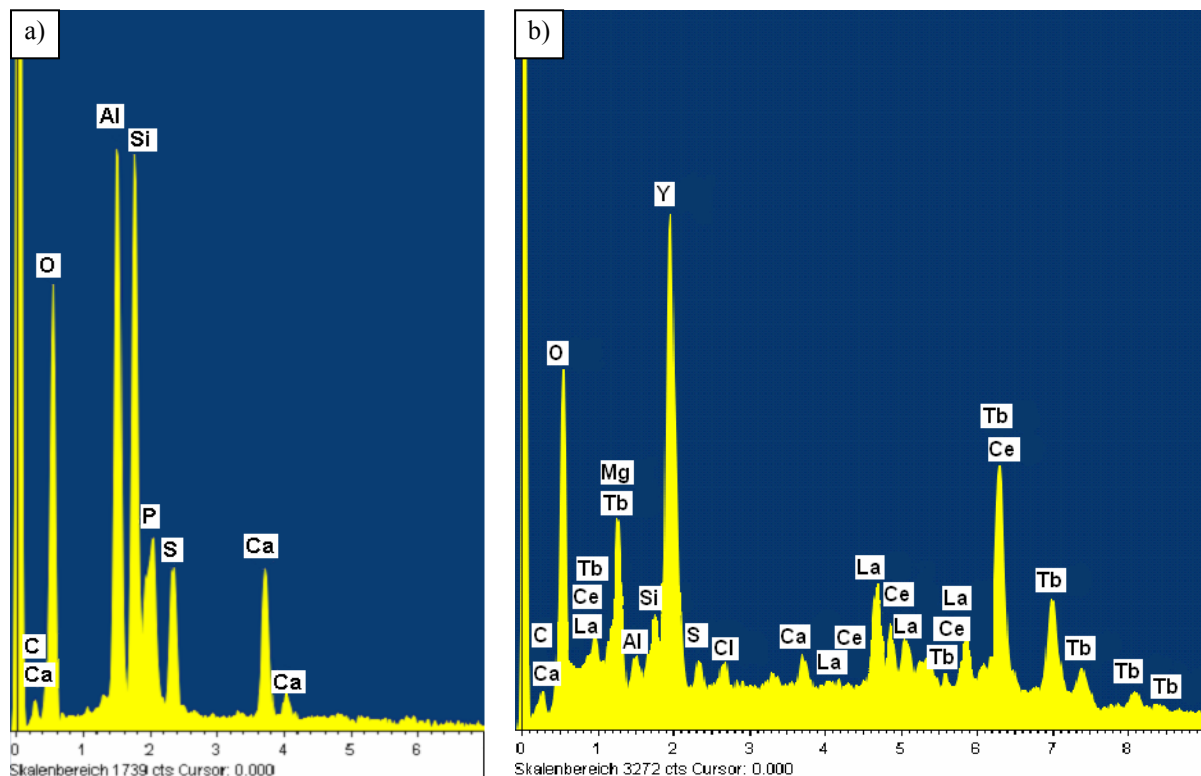


Abb. 4.39: Energiedispersive Röntgenanalyse a) des Rückstandes aus der Laugung des Leuchtstoffgemisches, b) der Seltenerdoxalate

Im Rückstand aus der Leuchtstoffgemischlaugung werden Elemente wie Calcium (Ca), Schwefel (S) und Phosphor (P) gefunden, die auf die Reaktion des Halophosphats mit Schwefelsäure zu Calciumsulfat zurückzuführen sind. Außerdem enthält der Rückstand Silizium (Si), das von den Glassplittern stammt, und Aluminium (Al), das den schwerlöslichen Aluminat-Leuchtstoffen zugewiesen wird. Seltene Erden wurden dagegen nicht gefunden. Dies spricht für die Qualität der Trennung.

Im Fällungsprodukt werden fast ausschließlich die Seltenen Erden gefunden, siehe Abbildung 4.39b. Die hohe Konzentration an Yttrium ist auf den Aufschluss der SE-Oxide zurückzuführen. Die übrigen Elemente, wie Terbium (Tb), Cer (Ce) und Lanthan (La), stammen hauptsächlich von den SE-Phosphaten. Da bei der sauren Laugung der Seltenerdleuchtstoffe unter den beschriebenen Bedingungen auch die schwerlöslichen SE-Aluminate und Glassplitter von Schwefelsäure angegriffen werden, werden auch Spuren von Aluminium (Al) und Silizium (Si) im Fällungsprodukt gefunden. Die Fällung der Seltenen Erden aus der Mutterlauge sowie dem Waschwasser führt zur vollständigen Gewinnung dieser Elemente.

Nach der Laugung von SE-Phosphaten mit Schwefelsäure bleibt ein Rückstand zurück. Die Charakteristik des Rückstandes, insbesondere die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindungen und des prozentualen Anteils der Seltenen Erden gehören zu wichtigsten Kriterien bei der Bestimmung der nächsten Aufbereitungsschritte. Zu diesem Zweck werden die in den Rückständen vorliegenden leuchtfähigen Komponenten mit einer Spektralanalyse untersucht. Wie im Kapitel 4.4.2 gesagt, wird auf Basis des Verlaufs der Emissionsspektren die einzelnen leuchtfähigen Bestandteile des Rückstandes erfasst und den Primärleuchtstoffen zugeordnet. In **Abbildung 4.40** wird ein typischer Verlauf der Emissionskurve vom Rückstand dargestellt. Die Intensitäten der Emission wurden auf 100 % normiert.

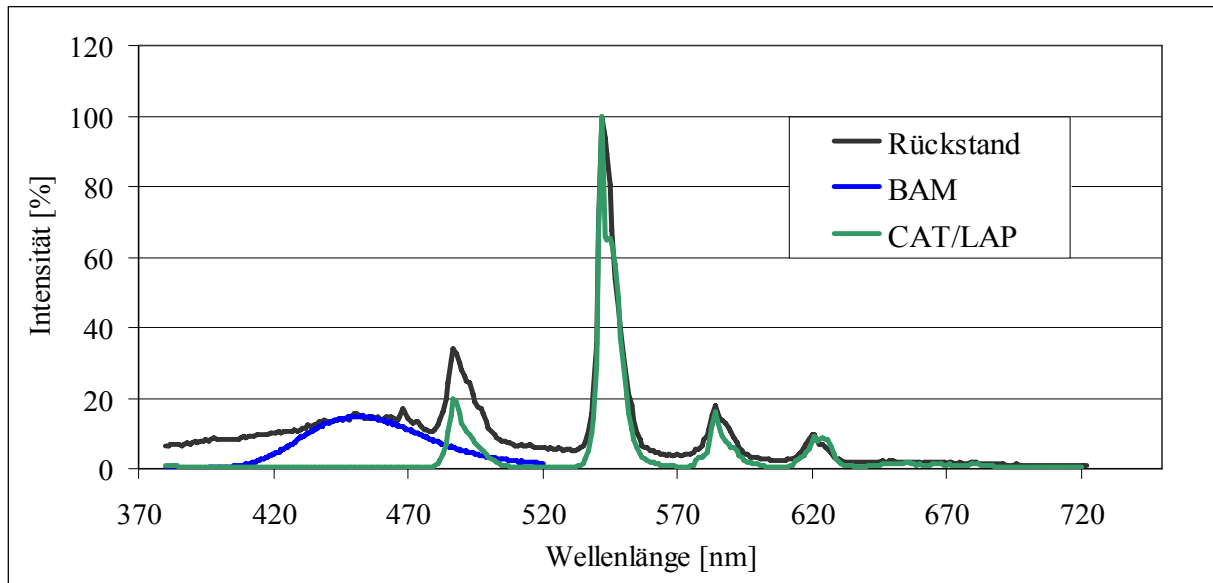


Abb. 4.40: Emissionsspektren vom Rückstand und von einzelnen Primärleuchtstoffen

Aus der Abbildung lässt sich erkennen, dass die Rückstände das Licht ausschließlich im blauen (Wellenlänge 400-520 nm) und grünen (Wellenlänge 470-620 nm) Wellenlängenbereich emittieren. Die einzelnen Peaks kann man problemlos den Primärleuchtstoffen BAM und CAT zuordnen. Da der Grünanteil durch CAT und LAP erzielt wird, werden die Rückstände anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht. Diese Analyse bringt auch eine Aussage über eine Qualität der Abtrennung von SE-Phosphaten von Leuchtstoffgemischen. Ein Röntgendiffraktogramm der im Rückstand verbliebenen schwerlöslichen Komponenten wird in **Abbildung 4.41** dargestellt.

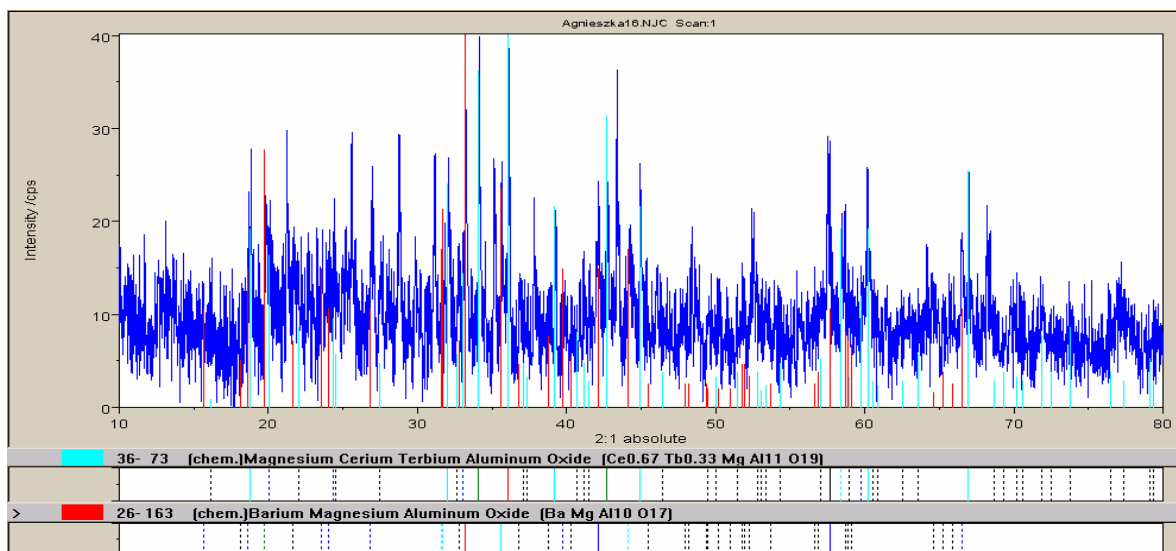


Abb. 4.41: Röntgendiffraktogramm des Rückstands der Laugung der SE-Phosphate mit Schwefelsäure (Winkelbereich 2θ: 10 - 80)

Das Röntgendiffraktogramm beweist, dass sich im Rückstand lediglich die BAM (rote Linien) und CAT (blaue Linien) befinden. Es wird kein LAP gefunden. Anhand dieser Analyse kann man die Aussage treffen, dass die im Leuchtstoffgemisch vorliegenden leicht und schwer in Säuren löslichen Leuchtstoffe bei den vorherigen Aufbereitungsschritten vollständig ausgebracht wurden. Im Rückstand verbleiben ausschließlich die schwerlöslichen säurebeständigen Komponenten: SE-Aluminate. In Hinsicht auf eine Standardfarbmischung, die aus 50 % Rotleuchtstoff, 45 % Grünleuchtstoff und 5 % Blauleuchtstoff besteht, stehen CAT und BAM zueinander in einem Verhältnis von 9:1. Diese Leuchtstoffe beinhalten in ihren Strukturen die heutzutage wirtschaftlich bedeutendsten und für die Leuchtstoffproduktion wertvollsten Seltenen Erden: Terbium und Europium. Die Aufbereitung der seltenerdhaltigen Aluminate wird im nächsten Kapitel behandelt.

4.5.4 Aufschluss der Rückstände der SE-Phosphat-Laugung

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, verbleibt im unlöslichen Rückstand der Laugung der SE-Phosphate ein Großteil der in Leuchtstofflampen eingesetzten Aluminat-Leuchtstoffe BAM und CAT. Sie enthalten in den Kristallgittern eingebaute Aktivatoren; im Fall von CAT ist das Terbium, bei BAM Europium. Mittels RFA werden sämtliche Rückstände analysiert und die quantitativen Ergebnisse in **Tabelle 4.18** zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Gehalte an Terbium-, Europium- und Ceroxid in den Rückständen deutlich schwanken.

Tab. 4.18: Selten-Erd-Gehalte in den Rückständen der Laugung der SE-Phosphate

SE-Oxide	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
Gehalt [Gew.-%]	0,40 - 1,47	0,12 - 0,29	0,18 - 0,77

Diese Tatsache wird damit erklärt, dass die Aluminat-Leuchtstoffe bereits bei den vorherigen Laugungsverfahren mit angegriffen werden. Dies führt zu einem partiellen, bei gleichen Laugungsparametern unterschiedlichen, Ausbringen an Terbium, Europium und Cer, vermutlich vor allem aus dem Feinkornanteil ($d_{50} = 1-3 \mu\text{m}$) der Aluminat-Leuchtstoffe. Dies wird jedoch nicht weiter verfolgt. Wegen der relativ hohen Europium- und Terbium-Gehalte ist es wirtschaftlich sinnvoll, diese Elemente aus dem Rückstand zurück zu gewinnen.

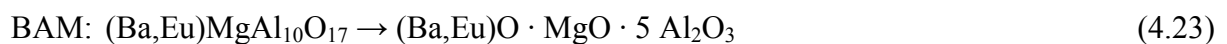
Die Struktur beider Leuchtstoffe ist von α -Aluminiumoxid abgeleitet. Die hohe chemische

Beständigkeit von Al_2O_3 vermindert die Reaktivität dieser Leuchtstoffe so weit, dass sie in Mineralsäuren unlösbar sind. Die im Folgenden beschriebenen Aufschlussverfahren ermöglichen zum Einen ein vollständiges Lösen der Aluminat-Leuchtstoffe und zum Anderen eine Überführung der Seltenen Erden in säure- oder wasserlösliche Verbindungen. Diese Aufschlussverfahren werden ausgewählt, weil die erzeugten Aufschlusslösungen alle interessierenden Elemente bzw. Verbindungen in unveränderter Menge erhalten [62].

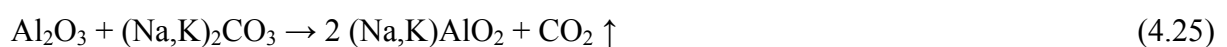
4.5.4.1 Aufschluss in Soda/Pottasche Schmelze

Um die in den Rückständen der Laugung der SE-Phosphate enthaltenen Aluminate aufzuschließen, wird eine Kombination der Schmelzmittel von wasserfreien Soda (Na_2CO_3 , Schmelzpunkt 845°C) und Pottasche (K_2CO_3 , Schmelzpunkt 891°C) [37] im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Anhand der Dichte von Soda ($\rho_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,532 \text{ g/cm}^3$) und Pottasche ($\rho_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 2,428 \text{ g/cm}^3$) ergibt sich daraus ein Verhältnis von 51 Gew.-% Na_2CO_3 und 49 Gew.-% K_2CO_3 . Dieses Gemisch hat gemäß den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung einen viel tieferen Schmelzpunkt von $600\text{--}700^\circ\text{C}$ verglichen mit den reinen Salzen [50], [63]. Der enorme Carbonatüberschuss drängt das Gleichgewicht der Reaktionen auf die Seite der Produkte. Unter dem Einfluss dieser Parameter wird der Schmelzpunkt des Aluminiumoxides von 2054°C [37] erniedrigt.

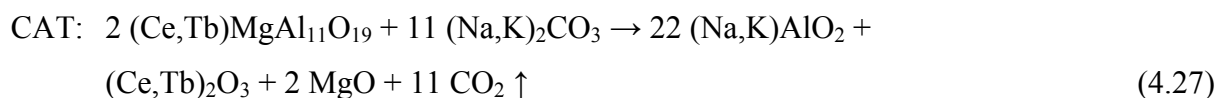
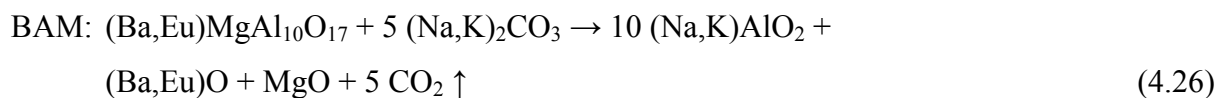
Die Strukturen von BAM und CAT kann man vereinfacht darstellen, wenn sie in die oxidischen Einzelkomponente zerlegt werden:



Das Aluminiumoxid reagiert mit dem Soda/Pottasche-Gemisch bei hohen Temperaturen von $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ zu Natriummetaaluminat (NaAlO_2) bzw. Kaliummetaaluminat (KAlO_2) unter Freisetzung von CO_2 gemäß folgender Gleichung:



Dementsprechend lassen sich die Umsetzungen von BAM und CAT in der Soda/Pottasche-Schmelze durch folgende Gleichungen beschreiben:



Bei dem Aufschlussverfahren wird das Aluminiumoxid in eine wasserlösliche Form umgesetzt. Die anderen Leuchtstoffbestandteile (Erdalkalien und Seltenen Erden) können bei einem großen Carbonatüberschuss zu Erdalkali- und Selten-Erd-Carbonaten reagieren. Abhängig von der Glühdauer und den herrschenden thermischen Bedingungen gehen diese dann in Oxide über.

4.5.4.1.1 Einfluss des Soda/Pottasche-Einsatzes

Der Einfluss des Soda/Pottasche-Einsatzes auf die Aufschlussreaktionen von SE-Aluminaten wird in Laborversuchen mit den Primärleuchtstoffen der OSRAM GmbH, BAM und CAT, ermittelt. Aus diesen Primärleuchtstoffen werden unter Variation des Soda/Pottasche-Zusatzes verschiedene Schmelzproben vorbereitet. Laut der Literatur führt ein 4-6-facher Überschuss an Soda/Pottasche zu einer vollständigen Umsetzung von Aluminiumoxid [50]. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wird zum Aufschließen von einer Volumeneinheit BAM und CAT zunächst eine 1-4-fache Soda/Pottasche-Menge eingesetzt. Anhand der Dichten von Soda, Pottasche, BAM ($\rho_{\text{BAM}} = 3,7 \text{ g/cm}^3$) und CAT ($\rho_{\text{CAT}} = 4,3 \text{ g/cm}^3$) ergeben sich daraus folgende Gewichtsverhältnisse (siehe **Tabelle 4.19**):

Tab. 4.19: Soda/Pottasche-Einsatz zum Aufschließen von 3,7 g BAM und 4,3 g CAT

Soda/Pottasche-Einsatz	Masse Soda [g]	Masse Pottasche [g]
1-fach	2,5	2,4
2-fach	5,0	4,8
3-fach	7,5	7,2
4-fach	10,0	9,6

Das Glühen der Proben erfolgt in Nickeltiegeln in einem Kammerofen bei einer Temperatur von 900 °C bis nach ca. 30 Minuten ein klarer Schmelzfluss entsteht. Eventuell gelöstes Nickel wird dabei vernachlässigt. Die Schmelzproben weisen anschließend unterschiedliche

Verfärbung auf. CAT-Schmelzproben sind durch eine dunkelbraune Farbe charakterisiert, die von +3 und +4-wertigem Terbiumoxid Tb_4O_7 stammen. Unter den Reaktionsbedingungen des Soda/Pottasche-Aufschlusses tritt offensichtlich Oxidation der SE-Verbindungen ein. Da CeO_2 leicht gelblich gefärbt ist, kann es neben dem braunen Tb_4O_7 nicht erkannt werden. Die BAM-Schmelzproben sind, wie alle anderen bei der Umsetzung erzeugten Oxide, weiß.

Anschließend wird der Einfluss des Soda/Pottasche-Einsatzes auf die Umsetzung der Aluminat-Leuchtstoffe in leichtlösliche Verbindungen überprüft. Dazu werden die Schmelzproben zuerst im Mörser sehr fein zerrieben und mit Hilfe von Wasser und Salzsäure vollständig aufgelöst. Zur Ermittlung der Konzentrationen der Seltenen Erden in flüssigen Phasen dient die ICP-Analyse. In Anbetracht der bekannten SE-Gehalte in den Primärleuchtstoffen lassen sich die Umsetzungsgrade bei den hier vorgestellten Schmelzproben mit variierenden Soda/Pottasche-Zusätzen vergleichen.

Mit 1-facher Soda/Pottasche-Menge im Glühansatz wird keine vollständige Umsetzung von BAM und CAT erreicht. Im Schmelzkuchen sind Einschlüsse von nicht umgewandelten Aluminat-Leuchtstoffen zu erkennen, die bei der Lösung einen unlösbaren Rückstand bilden. Darüber hinaus werden in diesen Proben, wegen der unterschiedlichen Umsetzungsgrade auch erhebliche Gehaltsunterschiede an Seltenen Erden nachgewiesen. Ein Gemisch mit 2 Soda/Pottasche-Einheiten ergab einen Schmelzkuchen, der sich bezüglich Farbe und Phasenbildung kaum von einem mit 3 Soda/Pottasche-Einheiten angefertigten Vergleichsmuster unterscheidet. Bei 4-facher Zumischung von Soda und Pottasche bildet sich auf dem Schmelzkuchen eine dünne weiße Schicht. Eine RFA-Analyse beweist, dass sie aus geschmolzenem reinen Soda/Pottasche-Gemisch besteht und damit ein Übersättigungsprodukt darstellt. Bei den aus 2-4-fachen Soda/Pottasche-Mengen hergestellten Schmelzproben werden keine Unterschiede bezüglich der Gehalte an Seltenen Erden nachgewiesen.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein hoher Überschuss der Soda/Pottasche-Menge keine Vorteile für das Ausbringen der Seltenen Erden aus den Leuchtstoffstrukturen bietet, sondern nur die Schmelzmenge und den Energieeinsatz erhöht. Eine zu niedrige Schmelzmittelmenge zeigt dagegen keine ausreichende Schmelzwirkung. Die optimale Umsetzung von Primärleuchtstoffen wird mit 2-3-facher Soda/Pottasche-Menge erzielt.

Im Folgenden werden Versuche zum Aufschließen der Rückstände aus der chemischen

Aufbereitung der Leuchtstoffgemische als Ausgangsmaterial beschrieben. Um eine Volumeneinheit des Rückstands ($\rho = \text{ca. } 4 \text{ g/cm}^3$) aufzuschließen, werden die gleichen Soda/Pottasche-Mengen wie beim Aufschluss der Primärleuchtstoffe eingesetzt. Wegen der zusätzlichen Bestandteile in den Rückständen (hauptsächlich Glassplitter) wird allerdings ein geringer Überschuss an Soda/Pottasche gegenüber der ausschlaggebenden Aluminat-Menge eingesetzt. Die anderen Versuchsparameter werden der Versuchsreihe mit den Primärleuchtstoffen angepasst.

Beim Lösen der Schmelzkuchen bleibt immer ein unlösbarer Rückstand zurück. Er besteht aus Glassplittern, verschiedenen Silikat- und Carbonatverbindungen sowie bei dem mit Soda/Pottasche-Unterschuss vorbereiteten Proben aus nicht umgesetzten Leuchtstoffen. Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass eine vollständige Umsetzung der Leuchtstoffe nur zu erreichen ist, wenn die Soda/Pottasche-Volumen wenigstens doppelt so groß ist wie das Leuchtstoffgemischvolumen. Durch die unterschiedlichen Selten-Erd-Gehalte in den Rückständen ist der Vergleich der SE-Gehalte in Lösungen nicht aussagekräftig. Die Schmelzkuchen weisen in Abhängigkeit vom BAM/CAT-Verhältnis in den Schmelzen hell- bis dunkelbraune Verfärbungen auf.

4.5.4.1.2 Einfluss der Temperatur und der Reaktionsdauer

Bei den Vorversuchen zeigt sich, dass die Glühtemperatur im Bereich von 800 bis 1000 °C liegen muss, um einen ausreichenden Verschmelzungsgrad zu erreichen. Unter 800 °C wird die Aluminiumoxidstruktur nicht beeinflusst. Bei Temperaturen über 1000 °C tritt eine erhebliche Steigerung der Härte der Schmelze auf, so dass die Zerkleinerung der Proben sowie die anschließende Lösung der Verbindungen dadurch erheblich erschwert werden.

Im Folgenden wird der Einfluss der Glühtemperatur von 800, 900 und 1000 °C und der Glühdauer auf den Umsetzungsgrad von Aluminat-Leuchtstoffen ermittelt. Zunächst wird eine Glühdauer von 30 Min. bei allen drei Glühtemperaturen eingestellt. Danach wird die Wirkung bei einer verkürzten Glühdauer von 15 Min. und einer Temperatur von 1000 °C bzw. von einer verlängerten Glühdauer von 45 Min. und einer Temperatur von 800 °C auf die Umsetzung geprüft.

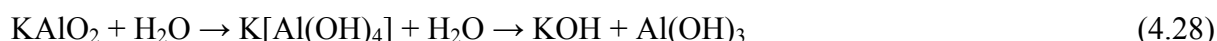
Wie in vorherigem Abschnitt beschrieben, sind die SE-Gehalte bei den aus 2-4-fachen Soda/Pottasche-Mengen hergestellten und bei einer Temperatur von 900 °C geglühten Schmelzproben gleich groß. Die Schmelzstruktur und der SE-Gehalt der bei 800 °C und 1000 °C geglühten Schmelzproben werden zuerst untersucht. Bei der Laugung der 30 Min. bei 1000 °C geglühten Primärleuchtstoff-Schmelzproben fallen keine Rückstände an. Werden die Proben dagegen nur 15 Min. bei 1000 °C geglüht, so verbleiben ungelöste Bestandteile in der Schmelze der BAM- und CAT-Proben. In den flüssigen Phasen von diesen BAM-Proben ist Europium nicht nachweisbar. In den übrigen BAM-Proben liegt Europium, unabhängig von der Glühzeit und Temperatur konstant bei ca. 1 Gew.-%.

Bei den 45 Min. bei 800 °C geglühten CAT-Proben beträgt der Terbium-Gehalt lediglich 3 Gew.-%, während er bei den bei 900, 1000 °C für 30 Min. geglühten CAT-Proben 6 Gew.-% beträgt. Diese Ergebnisse beweisen, dass Temperaturen von 800 °C bei verlängerter Glühdauer und von 1000 °C bei verkürzter Glühdauer nicht ausreichend sind. Um vollständige Umsetzungen beider Aluminat-Leuchtstoffe zu realisieren, werden schließlich folgende Glühparameter ausgewählt:

- 2-fache Soda/Pottasche-Menge,
- Glühtemperatur = 900 °C,
- Glühdauer = 30 Min.

4.5.4.1.3 Extraktion der Seltenen Erden

Wie erwähnt, werden die erkalteten Schmelzkuchen nach Beendigung der jeweiligen Aufschlüsse im Mörser zerrieben und die löslichen Verbindungen anschließend mit Wasser oder mit Salzsäure gelöst. In den Schmelzen vorhandene Natriumaluminat NaAlO_2 bzw. Kaliumaluminat KAlO_2 lösen sich im kalten Wasser. Im Fall des KAlO_2 entsteht dabei der lösliche Komplex Kaliumtetrahydroxoaluminat $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, der in Gegenwart von Wasser zu Aluminium- und Kaliumhydroxid reagiert.



Um die Reaktion zu beschleunigen, wird die Lösung auf 60 °C erhitzt. Der pH-Wert der Lösung steigt dabei rasch an. Um die Aluminiumverbindungen aus der Schmelze vollständig zu extrahieren, wird der Waschprozess mit Wasser so lange wiederholt, bis keine

Natrium/Kaliumaluminat mehr aufgelöst werden und der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. Nach der Fest/Flüssig-Trennung bleibt ein im Wasser unlöslicher Rückstand zurück. Eine EDX-Analyse des Rückstands der Laugung einer CAT-Schmelzprobe mit 2-facher Soda/Pottasche-Menge stellt **Abbildung 4.42** dar.

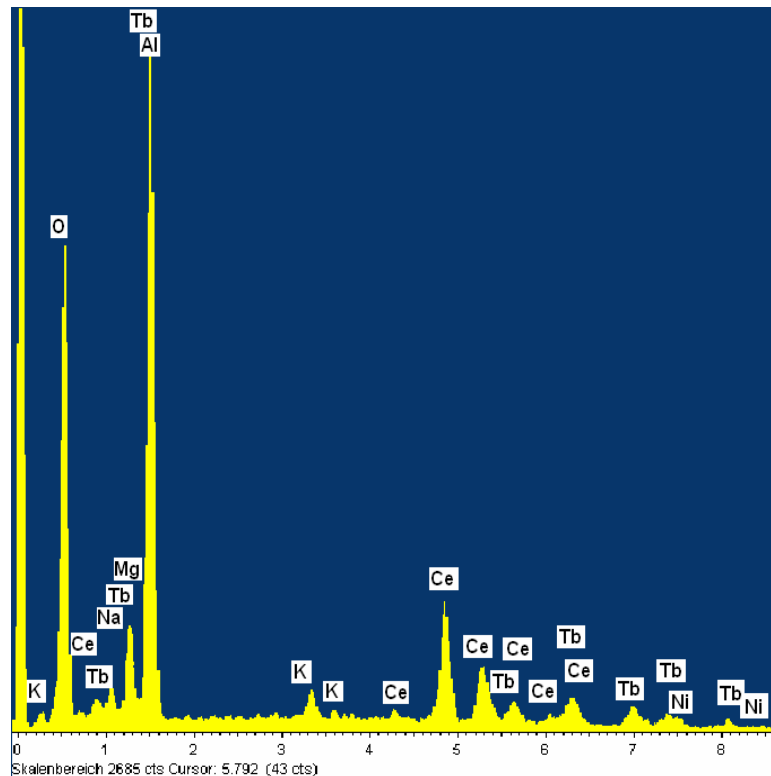


Abb. 4.42: EDX-Spektrum des Rückstands einer CAT-Probe, die mit 2-facher Soda/Pottasche-Menge aufgeschlossen wurde

Die EDX-Analyse zeigt besonders hohe Konzentrationen an Cer (Ce) und Terbium (Tb), die als wasserunlösliche SE-Oxide vorliegen. Die Elemente wie Kalium (K) und Natrium (Na) sind auf ungelöste Soda/Pottasche-Reste zurückzuführen. Der hohe Aluminium (Al)-Gehalt beweist, dass die Aluminiumverbindungen nicht vollständig aus dem Rückstand ausgewaschen wurden. Darüber hinaus sind im Rückstand auch Spuren vom Tiegelmaterial Nickel (Ni) zu finden.

Um die wasserunlöslichen Selten-Erd-Oxide zu lösen, ist der Einsatz der Mineralsäuren erforderlich [64]. Wenn der Rückstand mit einer Salzsäurelösung ($\text{pH} = 2$) vermengt wird, findet zuerst die Umwandlung der im Rückstand vorhandenen Carbonate zu Oxiden unter CO_2 -Entwicklung statt. Bei einer Temperatur von 60°C gehen dann langsam die Selten-Erd-

Oxide in Lösung. Nach der Separation der salzsauren flüssigen Phase vom Rückstand können die Seltenen Erden mit Hilfe einer Oxalsäurelösung als Oxalate gefällt werden.

Eine Ausnahme ist das Cer(IV)-oxid (CeO_2), das üblicherweise in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist. Lediglich heiße, konzentrierte Schwefelsäure kann die Struktur von Cer(IV)-oxid angreifen und in lösliches Cersulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ überführen [64]. CeO_2 kann beim Soda/Pottasche-Aufschluss von CAT als Produkt des Oxidationsprozesses von Ce_2O_3 entstehen.

Die Qualität der Extraktion der Seltenen Erden wird anhand der anfallenden Rückstände überprüft. **Abbildung 4.43a** zeigt eine EDX-Analyse vom Rückstand der Laugung einer mit 2-facher Soda/Pottasche-Menge aufgeschlossenen CAT-Probe. **Abbildung 4.43b** zeigt eine entsprechende Analyse vom Feststoff der Laugung von SE-Phosphaten.

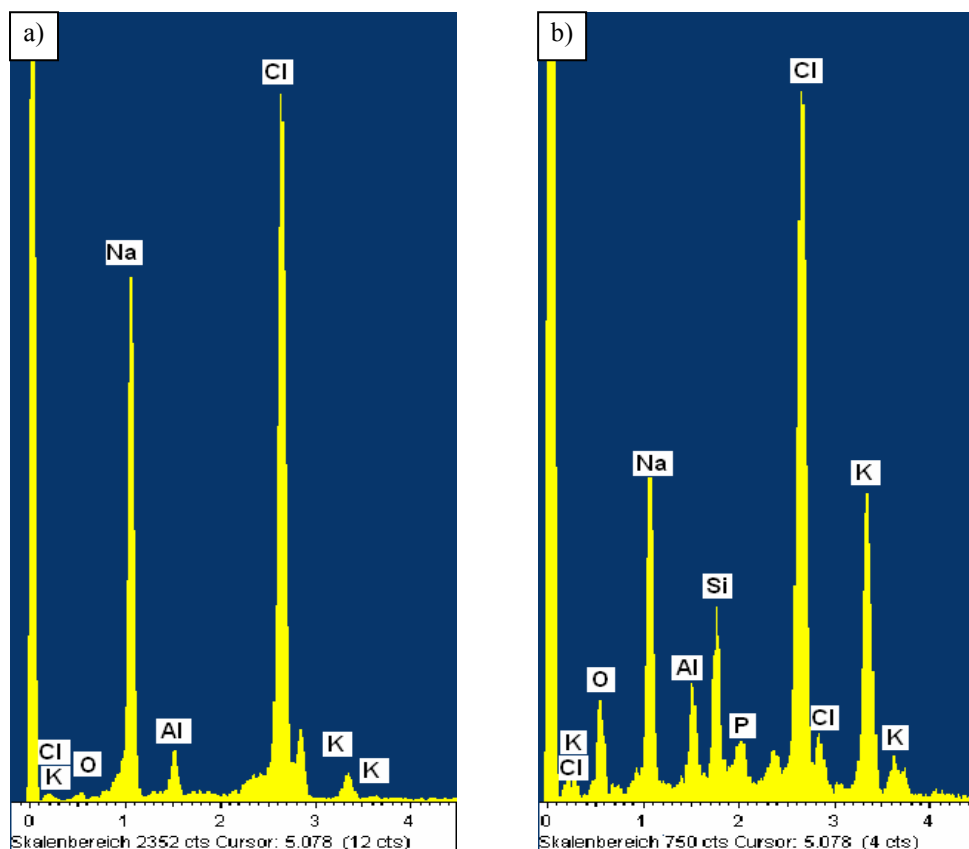


Abb. 4.43: EDX-Spektren der bei der Selten-Erd-Extraktion anfallenden Rückstände von: a) mit 2-facher Soda/Pottasche-Menge aufgeschlossenem CAT, b) mit 2-facher Soda/Pottasche-Menge aufgeschlossenem Feststoff nach der Laugung von SE-Phosphaten

Elemente wie Kalium (K) und Natrium (Na) sind größtenteils auf ungelöste Soda/Pottasche-Reste zurückzuführen. Das Element Silizium (Si) in Abbildung 4.43b kann nur Glassplittern zugeordnet werden, wie auch ein Teil des Kaliums (K) und Natriums (Na). Aluminium (Al) kann ebenfalls dem Glas aber vor allem den bei dem Aufschluss auftretenden verschiedenen Aluminat-Verbindungen zugewiesen werden. Die Tatsache, dass in den Rückständen keine Seltenen Erden gefunden werden, zeigt, dass sie in diesem Fall mit Salzsäure vollständig extrahiert werden konnten. Im Rückstand wird kein Cer (Ce) gefunden. Dies beweist, dass es in diesem Fall zur säurelöslichen Form Ce_2O_3 umgesetzt wurde.

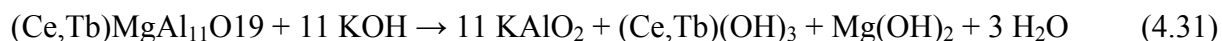
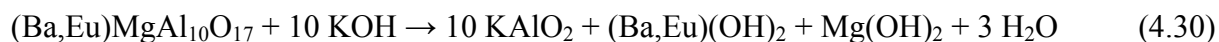
4.5.4.2 Aufschluss mit Kalilauge in Anlehnung an das Bayer-Verfahren

Wegen des hohen Soda/Pottasche-Verbrauchs bei dem alkalischen Aufschluss wird nach einem alternativen Verfahren zum Aufschließen der Aluminat-Leuchtstoffe gesucht. Eine Möglichkeit ist das Bayer-Verfahren, das weltweit für die industrielle Gewinnung von Tonerde aus Bauxit angewendet wird. Hierbei wird das Bauxit gemahlen und im Mischer mit 35-38 %-iger Natronlauge (NaOH) vermengt. Dieses Gemisch wird anschließend im Autoklaven bei Temperaturen von 170-180 °C und einem Druck von 5-7 bar ca. 6-8 Stunden lang aufgeschlossen [27]. Das Aluminiumoxid wird dabei in Natriumaluminat umgesetzt. Die Aufschlussbedingungen hängen von der Beschaffenheit des Erzes ab.

Dieses Prinzip wird auch zum Aufschließen der Aluminat-Leuchtstoffe angewendet. Die Versuche werden an der Universität Augsburg am Lehrstuhl Physik II durchgeführt. Der verwendete Autoklav der Firma Parr Instrument hat ein Volumen von 300 mL und ist bei einer Temperatur von 600 °C bis 410 bar druckbeständig. Er steht in einem Schutzbehälter aus Glas, der ein Eigenbau der Universität Augsburg ist. Die Primärleuchtstoffe BAM und CAT sowie die Rückstände der Laugung der SE-Phosphate werden durch Behandlung mit 35 %-iger heißer Kalilauge (KOH) aufgeschlossen. Das Aluminiumoxid wird gemäß folgender Gleichung in Kaliumaluminat umgesetzt.



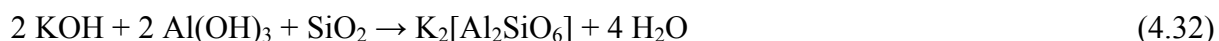
Die Seltenen Erden reagieren dabei zu Selten-Erd-Hydroxiden $\text{SE}(\text{OH})_3$, die im Überschuss von KOH unlöslich sind [27]. Die Umsetzungen von BAM und CAT unter Wirkung heißer Kalilauge werden durch folgende Gleichungen beschrieben.



Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Bariumhydroxid $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sind in alkalischer Umgebung ebenfalls nicht löslich [27]. Anhand der Gleichungen (4.30) und (4.31) wird der zum Aufschließen von BAM, CAT und Rückständen der Laugung der SE-Phosphate erforderliche Kalilaugebedarf errechnet. Für 5 g von BAM, CAT bzw. Rückstände sind demnach ca. 8,5 mL 35 %-ige Kalilauge (Dichte $\rho_{\text{KOH}} = 1,34 \text{ g/cm}^3$) erforderlich. Anhand der Vorversuche hat sich jedoch gezeigt, dass die stöchiometrische KOH-Menge für eine vollständige Umsetzung der Aluminat-Leuchtstoffe nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund wird eine überstöchiometrische Menge von 15 mL 35 %-iger Kalilauge eingesetzt. Für die Aufschlussversuche werden zunächst Primärleuchtstoffe bzw. die Rückstände der Laugung der SE-Phosphate mit 35 %-iger Kalilauge in Glaskohlenstoffiegeln (Volumen ca. 40 mL) gemischt und in den Autoklav gesetzt. Zu Beginn wird eine Zieltemperatur von 180 °C eingestellt, der im Autoklav herrschende Druck und die Temperatur werden dabei stets kontrolliert. Der Dampfdruck der Kalilauge steigt parallel zur Temperaturerhöhung und erreicht bei der Zieltemperatur von 180 °C einen Wert von ca. 10 bar. Mehrere Versuche haben gezeigt, dass bei diesen Bedingungen eine Aufschlussdauer von ca. 2 Stunden ausreichend ist. Nach dieser Zeit wird die Heizung im Autoklav ausgeschaltet und die Proben darin langsam abgekühlt.

Die Proben bestehen aus einer festen und flüssigen Phase. Die Flüssigkeit ist überschüssige Kalilauge, die laut ICP-Analyse keine Seltenen Erden enthält. Sie kann beim nächsten Aufschluss wieder eingesetzt werden. Mittels Fest/Flüssig-Trennung wird der Feststoff von der Lauge getrennt und mit deionisiertem Wasser versetzt. Das im Feststoff vorhandene wasserlösliche Kaliumaluminat wird dabei zu Aluminiumhydroxid (vgl. Gleichung 4.28) umgesetzt. Der pH-Wert der Lösung steigt dabei sehr rasch. Nach dem gründlichen Auswaschen der Kaliumaluminat-Rückstände werden die zurückgebliebenen Rückstände nach ihren chemischen Zusammensetzungen mit der RFA untersucht. Der Rückstand des Aufschlusses der Primärleuchtstoffe besteht ausschließlich aus Selten-Erd-Hydroxiden. Im Rückstand des Aufschlusses der Leuchtstoffgemische der Laugung der SE-Phosphate sind neben Selten-Erd-Hydroxiden auch Silikatverbindungen zu finden, die von Glassplittern stammen. Die Glassplitter können von Kalilauge und Aluminiumhydroxid angegriffen werden. Das

Siliziumdioxid reagiert dabei zum unlöslichen Kaliumaluminiumsilicat, gemäß folgender Gleichung:



Um die Seltenen Erden von den Glasrestbestandteilen abzutrennen, werden die unlöslichen Hydroxide mit Salzsäurelösung ($\text{pH} = 2$) bei einer Temperatur von 60°C gelöst. Nach der Fest/Flüssig-Trennung können die Seltenen Erden, die in ionischer Form in der Lösung vorliegen, direkt zu einer Selten-Erd-Trennungsanlage geleitet oder mit Hilfe von Oxalsäurelösung aus dem Filtrat als Oxalate gefällt werden. Typische Gehalte an Seltenen Erden im gefällten Material sind in **Tabelle 4.20** zusammengestellt.

Tab. 4.20: Gehalte an Selten-Erd-Oxiden im Fällungsprodukt des KOH-Aufschlusses der Rückstände der Laugung der SE-Phosphate (die Gehalte sind auf 100 % normiert)

SE-Oxide	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
Gehalt [Gew.-%]	7,0-36,7	3,0-5,0	1,5-4,7	4,7-22,2	3,1-19,3	17,4-75,5

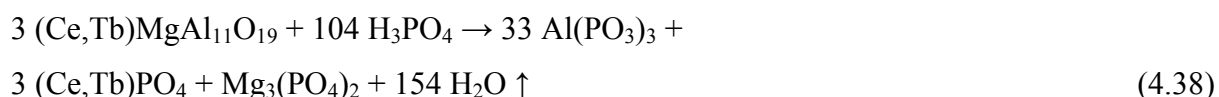
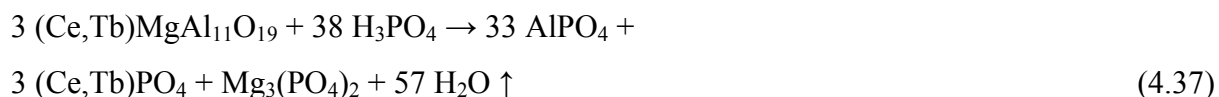
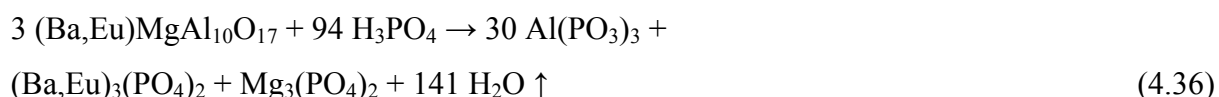
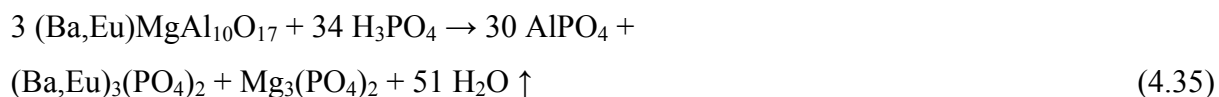
In den zurückgebliebenen Rückständen der SE-Extraktion betragen die Konzentrationen der Seltenen Erden gemäß RFA-Analyse $< 0,1$ Gew.-%, so dass dieses Verfahren zur nahezu vollständigen Abtrennung der Seltenen Erden führt.

4.5.4.3 Aufschluss mit Phosphorsäure

Die in Rückständen der Laugung der SE-Phosphate enthaltenen Aluminat-Leuchtstoffe können auch mit heißer Phosphorsäure aufgeschlossen werden. Bei der Reaktion mit konzentrierter 80-85 %-iger Phosphorsäure und hohen Temperaturen (ca. 450°C) wird das Aluminiumoxid zu Aluminiumorthophosphat AlPO_4 oder Aluminiummetaphosphat $\text{Al(PO}_3)_3$ umgesetzt:



Die Leuchtstoffstruktur wird auf diese Weise aufgeschlossen und die freigesetzten Seltenen Erden und Erdalkalimetalle reagieren in heißer Phosphorsäure ebenfalls zu Phosphaten. Die Aufschlüsse von BAM und CAT mit Phosphorsäure werden in den folgenden Gleichungen dargestellt. In Abhängigkeit davon, welche Phosphat-Verbindung die Aluminium-Ionen bilden, sind unterschiedliche Stöchiometrien zu erwarten.



Bei der Umsetzung des Aluminiumoxids zum Aluminiummetaphosphat wird mehr Phosphorsäure verbraucht als bei der Reaktion, die zur Bildung von Aluminiumorthophosphat führt. Aluminiummetaphosphat gehört zur Gruppe der Polyphosphate, also der Kondensationsprodukte von Salzen der Phosphorsäure (H_3PO_4). Die Struktur besteht aus Aluminium-Kationen (Al^{3+}) und cyclischen sowie langkettigen Polyphosphatanionen. Während der Aufschlussversuche der Aluminium-Leuchtstoffe mit Phosphorsäure entstehen beide Formen von Phosphaten. Da der Siedepunkt der Phosphorsäure 158 °C beträgt und die Versuche bei 450 °C durchgeführt werden, kommt es bei dem Aufschluss zur partiellen Verdampfung der Phosphorsäure. Darüber hinaus können von der restlichen Säure Wassermoleküle abgespalten werden, so dass sich Diphosphorpentoxid bildet:



Das Diphosphorpentoxid ist eine hygroskopische Substanz, die bei Wasseraufnahme in stark exothermer Reaktion zurück zu Phosphorsäure reagiert.

4.5.4.3.1 Einfluss des Reagenzeinsatzes

Zu Beginn wird anhand der synthetischen Leuchtstoffe BAM und CAT und der Rückstände der Laugung der SE-Phosphate ein zum vollständigen Aufschluss der Aluminate erforderlicher Säureeinsatz ermittelt. Ausschlaggebend für die Wahl der Säuremenge sind die Gleichungen (4.35) bis (4.38). Demnach sind zum Aufschließen von einem Mol BAM (Molmasse = 704,31 g/Mol) gemäß Gleichung (4.35) 764,1 mL 85%-ige Phosphorsäure (Dichte $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,71 \text{ g/cm}^3$) erforderlich bzw. gemäß der Gleichung (4.36) 2112,5 mL. Zum Aufschließen von einem Mol von CAT (Molmasse = 771,786 g/Mol) wird gemäß der Gleichung (4.37) 854,0 mL 85%-ige Phosphorsäure eingesetzt bzw. gemäß Gleichung (4.38) 2337,2 mL. Daraus ergibt sich, dass zum Aufschließen von 5 g Primärleuchtstoff bei einer Umsetzung zu Aluminiumorthophosphat 5 mL 85%-ige Phosphorsäure erforderlich sind und bei einer Umsetzung zum Aluminiummetaphosphat 15 mL. Die Aufschluss-Vorversuche mit diesen stöchiometrischen sowie verdoppelten Säuremengen sind wegen der raschen Verdampfung der Säure und der dadurch unvollständigen Umsetzung der Aluminat-Leuchtstoffe gescheitert.

Infolgedessen werden zur Ermittlung des optimalen Säureeinsatzes folgende Parameter festgelegt:

- Stoffprobe: jeweils 5 g BAM, CAT und Rückstände von der Laugung der SE-Phosphate,
- Säuremengen: 50 mL, 75 mL, 100 mL, 125 mL,
- Aufschlussdauer = 30 Min.,
- Temperatur = 450 °C.

Den oben genannten Säuremengen entsprechen folgende Feststoffkonzentrationen: 100 g/L, 67 g/L, 50 g/L, 40 g/L. Für die Versuche werden Glaskohlenstofftiegel mit einem Volumen von 500 mL verwendet. Da Glaskohlenstoff bis 500 °C temperaturbeständig ist, wird während der Versuche die Temperatur im Ofen stets kontrolliert, um die 450 °C nicht zu überschreiten. Nach Ablauf der Aufschlusszeit werden die Proben aus dem Ofen herausgenommen. Sie zeigen klare Schmelzflüsse, die während der Abkühlung bei Luftatmosphäre langsam kristallisieren. Sämtliche Schmelzproben werden anschließend nach dem Verdampfungsgrad der Säure und dessen Einfluss auf die Phasenbildung des Schmelzflusses analysiert.

In Abhängigkeit vom Säureeinsatz zeigen die Schmelzflüsse unterschiedliche Konsistenzen. Die aus 50 mL Phosphorsäure angefertigten Schmelzproben sind sehr harte Feststoffe, die sich bei Wasserzugabe sehr langsam auflösen. Der Löseprozess dauert sogar ca. 24 Stunden. Beim Einsatz von 75 mL und 100 mL Phosphorsäure entstehen kristalline Schmelzflüsse, die sich kaum voneinander unterscheiden und problemlos mit deionisiertem Wasser verdünnt werden können. Der Einsatz von 125 mL Phosphorsäure führt zu einer flüssigen Schmelze, die auf einen großen Säureüberschuss zurückzuführen ist. Aus den durchgeführten Versuchen geht deutlich hervor, dass eine vollständige Umsetzung von 5 g Aluminat-Leuchtstoffen mit 75 mL und 100 mL 85 %-iger Phosphorsäure erreicht wird.

Bei der Verdünnung der Schmelzflüsse mit deionisiertem Wasser kommt es zur Umwandlung des Diphosphorpentoxids zu Phosphorsäure. In einer phosphorsauren Lösung gehen die Selten-Erd- und Erdalkali-Phosphate sowie Aluminiumorthosphosphat in Lösung. Die Schmelzflüsse von Primärleuchtstoffen ergeben nach der Verdünnung teilweise wasserklare Flüssigkeiten. Bei einigen Proben kommt es zur unvollständigen Auflösung der Schmelze. Der unlösliche Rückstand liegt in Form von weißem Pulver vor. **Abbildung 4.44** stellt die unlöslichen Einschlüsse vom CAT-Aufschluss mit 75 mL 85 %-iger Phosphorsäure dar.



Abb. 4.44: Rückstand vom CAT-Aufschluss mit 75 mL 85 %-iger Phosphorsäure

Nach der Fest/Flüssig-Trennung wird die Kristallstruktur dieses Rückstands mit XRD analysiert, siehe **Abbildung 4.45**.

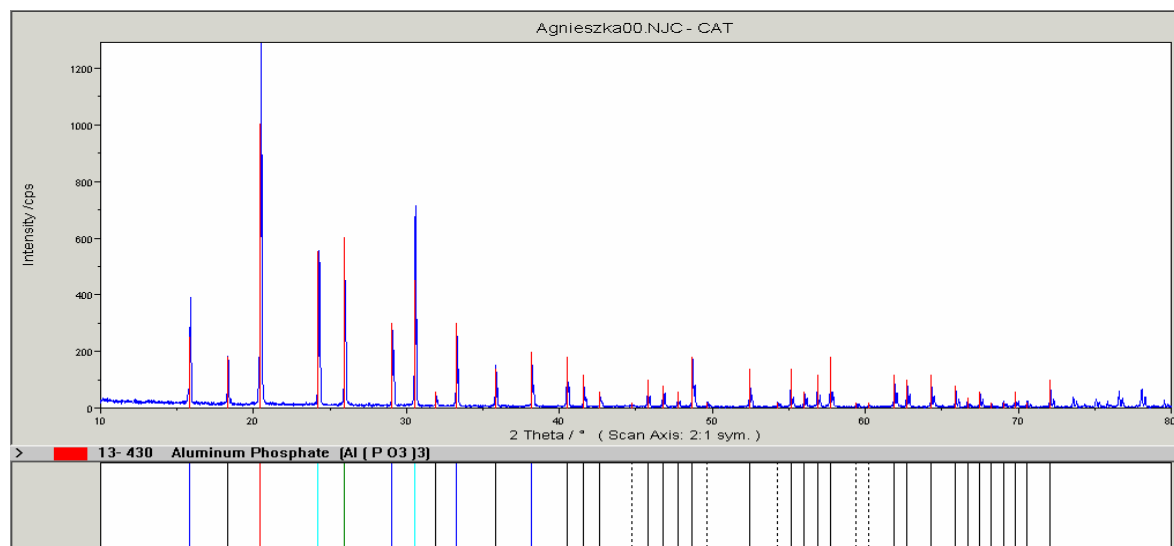


Abb. 4.45: Röntgendiffraktogramm des unlöslichen Rückstandes vom CAT-Auflschluss mit 75 mL 85 %-iger Phosphorsäure (Winkelbereich 2 θ : 10 - 80)

Der unlösliche Rückstand wird mit der röntgenographischen Untersuchung eindeutig als Aluminiummetaphosphat identifiziert. Wegen geringer Verschiebung der Hauptlinien im Röntgendiffraktogramm und da die Seltenen Erden mit +3 die gleiche Wertigkeit haben wie Aluminium, wird im Weiteren röntgenographisch nach eingebauten Seltenen Erden gesucht. Die Verbindungen $(\text{Al,Tb})(\text{PO}_3)_3$ bzw. $(\text{Al,Ce})(\text{PO}_3)_3$ können jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Anhand einer RFA-Analyse der Rückstände des Aufschlusses der Primärleuchtstoffe mit mehr als 50 mL Säure konnten keine Seltenen Erden nachgewiesen werden. Bei Rückständen der mit 50 mL Phosphorsäure aufgeschlossenen Primärleuchtstoffe werden in der RFA Spuren von Seltenen Erden gefunden. Demzufolge handelt es sich um unvollständig aufgeschlossene Leuchtstoffe.

Die Bedingungen, die die Bildung von Aluminiummeta- bzw. Aluminiumorthophosphat begünstigen können, sind unklar. Sie können auf thermische Bedingungen, besonders ungleich dauernde Aufheizphasen in Öfen sowie auch auf damit erzeugte Dampfdruck-Unterschiede der Säure zurückgeführt werden. Dies wird jedoch weiter nicht verfolgt.

Infolge der Verdünnung der aufgeschlossenen Rückstände der Laugung der SE-Phosphate mit deionisiertem Wasser fallen in sämtlichen Proben Rückstände an. In diesen Rückständen werden mit XRD folgende Verbindungen: SiP_2O_7 , $(\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ identifiziert.

4.5.4.3.2 Einfluss der Reaktionsdauer

Die Aufschlussdauer bei den in vorherigem Abschnitt beschriebenen Versuchen beträgt 30 Min. Zunächst wird die Wirkung bei einer verkürzten Dauer von 20 Min. und einer verlängerten Aufschlussdauer von 50 Min. auf die Umsetzung geprüft. Andere Versuchsparameter bleiben gleich wie beim vorherigen Versuch.

Die für 20 Min. geglühten Proben weisen zahlreiche Einschlüsse auf, die dann in mit Wasser verdünnten Proben als weiße Rückstände sedimentieren. Sie werden mittels Fest/Flüssig-Trennung von der flüssigen Phase abgetrennt und anschließend mit RFA identifiziert. Es werden dabei die Seltenen Erden gefunden, die den unvollständig umgesetzten Leuchtstoffen zugewiesen werden. Diese Aufschlussdauer ist nicht ausreichend, um die Aluminat-Leuchtstoffe vollständig aufzuschließen. Die verlängerte Reaktionsdauer von 50 Min. führt dagegen zur starken Abdampfung der Säure, die sich besonders kritisch bei den mit 50 mL Phosphorsäure vorbereiteten Proben auswirkt. Die Schmelzen sind sehr hart und fest an die Tiegelwand angeklebt. Die Verdünnungsversuche mit deionisiertem Wasser dauern mehrere Tage und nur bei den mit 100 mL und 125 mL Phosphorsäure aufgeschlossenen Proben wird eine flüssige Konsistenz erzeugt. Demzufolge lässt sich die Schlussfolgerung formulieren, dass Aufschlussdauer und Phosphorsäureeinsatz im funktionellen Zusammenhang stehen. Zum Aufschließen einer Probe von 5 g mit dem Säureeinsatz von 75-100 mL ist die Reaktionsdauer von 30 Min. optimal.

4.5.4.3.3 Extraktion der Seltenen Erden

Wie schon erwähnt, reagiert das Diphosphorpentoxid bei Wasseraufnahme in stark exothermer Reaktion zurück zu Phosphorsäure. In einer phosphorsauren Lösung geht das Aluminiumorthophosphat in einen löslichen Phosphatkomplex $\text{Al}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ über [65]. Wegen der Hydratation der freigesetzten Aluminium-Ionen entsteht eine gelartige Flüssigkeit, die schwer filtrierbar ist. Deswegen muss die Flüssigkeit so lange verdünnt werden, bis die Rückstände problemlos mittels Fest/Flüssig-Trennung abgetrennt werden können. In einer phosphorsauren Lösung gehen auch Selten-Erd-Phosphate in Lösung, die dann zusammen mit Aluminium in ionischer Form vorliegen. Da die wichtigste Oxidationsstufe der SE-Elemente +3 ist, weisen sie eine chemische Ähnlichkeit zu Aluminium auf.

Mit einer Oxalsäurelösung fallen die Seltenen Erden als schwerlösliche weiße Kristalle aus, die auch bei einem Überschuss an Oxalsäure stabil sind. Die Aluminium-Ionen können ebenfalls als Oxalate ausfallen. Bei einem Überschuss an Oxalsäure neigen aber Aluminiumoxalate zur Bildung der löslichen Oxalat-Komplexe [65]. Diese Eigenschaft liegt der Trennung der Aluminium- und Selten-Erd-Ionen zugrunde. Ein Überschuss an Oxalsäure ermöglicht die Aluminiumoxalat-Komplexe teilweise in Lösung zu bringen. Die restliche Aluminium-Menge im gewonnenen SE-Konzentrat stört die weitere Aufarbeitung nicht.

5 Verfahrensvorschläge zur Erzeugung von synthetischen SE-Konzentraten

Aufbauend auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen zur mechanischen und chemischen Bearbeitung der Leuchtstoffabfälle werden die in den **Abbildungen 5.1 - 5.5** dargestellten und zum Patent angemeldeten Verfahren vorgeschlagen [66]. Diese Verfahren eignen sich zur Aufbereitung der Leuchtstoffabfälle, die bei der Verwertung der Entladungslampen mit herkömmlichen Kapp-Trenn- oder Shredderanlagen anfallen. Sie gestatten eine vollständige Extraktion der Seltenen Erden aus den Leuchtstoffabfällen und eine anschließende Bearbeitung dieser SE-Extrakte zu „synthetischen Konzentraten“. Diese „synthetischen Konzentrate“ liegen in Form von SE-Gemischen vor. Da die „synthetischen SE-Konzentrate“ auf die gleiche Weise wie die Seltenen Erden aus natürlichen Erzen isoliert werden können, werden sie im Standard-Trennprozess für Seltenen Erden eingesetzt und nach der Trennung zu reinen SE-Verbindungen, bevorzugt SE-Oxiden, weiterverarbeitet. Diese hochreinen SE-Oxide können ohne Einschränkung zur Leuchtstoffherstellung eingesetzt werden [67].

In der ersten Aufbereitungsstufe werden die groben Restbestandteile wie Glassplitter, Metall-, Kunststoff- und Kittreste mittels Klassierprozessen entfernt. Da die seltenerdhaltigen Dreibandenleuchtstoffe typischerweise eine mittlere Korngröße von $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ aufweisen und kaum Kornanteile über $20 \mu\text{m}$ haben, wird mit möglichst geringer Maschenweite gesiebt um bestmögliche Anreicherung zu erzielen. Die Klassierung kann je nach Verfahren ein- oder mehrstufig ausgeführt werden. Die groben Restbestandteile (z.B. Glasscherben) sollten zuerst bei $125 \mu\text{m}$ bzw. $45 \mu\text{m}$ abgesiebt werden, da sie beim anschließenden feinen Siebprozess das Siebgewebe beschädigen können. Die Maschenweite der feinsten Siebung hängt ebenfalls von den eingesetzten Verfahren ab und liegt typischerweise bei $25 \mu\text{m}$ für einen trockenen bzw. bei $20 \mu\text{m}$ für einen nassen Siebprozess.

Das durch Siebung gewonnene Feingut kann je nach Herkunft unterschiedlich stark mit Quecksilber oder organischen Resten (Kunststoff, Kitt) kontaminiert sein. Die Entfernung dieser Verunreinigungen erfolgt in einem thermischen Prozess. Das Erhitzen des Materials im Luftstrom auf 600 °C garantiert eine vollständige Verdampfung des Quecksilbers und eine Umwandlung der organischen Bestandteile in Wasserdampf und Kohlendioxid.

Die mechanisch und thermisch behandelten Leuchtstoffgemische werden anschließend mit chemischen Verfahren aufbereitet. Die Rückgewinnung des Halophosphats oder der enthaltenen Elemente ist zurzeit ohne wirtschaftliche Bedeutung, so dass es aus dem Leuchtstoffgemisch entfernt wird. Zum Abtrennen des Halophosphats werden mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen. Die erste Möglichkeit ist die in **Abbildung 5.1** gezeigte kalte Laugung. Hierbei wird der Feststoff bei Temperaturen < 25 °C mit einer salzsauren Lösung 8 Stunden gelaugt. Das Leuchtstoffgemisch wird zuerst mit deionisiertem Wasser im Gewichtverhältnis 1:1 suspendiert und anschließend mit 25 %-iger Salzsäure vermengt, bis die Suspension den pH-Wert von 0 und Feststoffgehalt von ca. 330 g/L erreicht. In dieser stark sauren Suspension lösen sich die Halophosphate in einer exothermen Reaktion auf. Damit die Temperatur während der Reaktion 25 °C nicht überschreitet, wird die Suspension ständig gekühlt. Die Säure greift in diesem Temperaturbereich Yttriumeuropiumoxid, den am besten säurelöslichen der Dreibandenleuchtstoffe, gar nicht oder geringfügig an. Nach der Fest/Flüssig-Trennung wird das halophosphathaltige Filtrat zur Abwasseraufbereitungsanlage geleitet und ein seltenerdhaltiger Rückstand dem nächsten Aufbereitungsschritt zugeführt. Falls die Halophosphate in einem Anteil von mehr als ca. 50 Gew.-% im Leuchtstoffgemisch vorliegen, sollte der kalte Abtrennungsprozess wiederholt werden.

Eine weitere Möglichkeit zum Abtrennen der Halophosphate ist die heiße Laugung mit Salzsäure. Das Verfahren ist in **Abbildung 5.2** dargestellt. Der Prozessablauf ist der kalten Laugung der Halophosphate analog, nur wird die salzsaure Leuchtstoffgemischsuspension nicht gekühlt sondern auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen (pH = 0, T = 80 °C) schließen sich nicht nur Halophosphate und Yttriumeuropiumoxid rasch auf, sondern es werden auch andere Leuchtstoffe angegriffen, so dass Seltene Erden zum Teil in Lösung gehen können.

Wenn in der Lösung die Calcium-Ionen in sehr hoher Konzentration vorliegen, fallen sie bei der anschließenden Seltenerd-Fällung als Calciumoxalate mit aus und sollen deshalb

abgetrennt werden. Dieser Trennungsprozess von Calcium-Ionen ist in **Abbildung 5.3** gezeigt. Nach dem heißen Laugungsprozess wird die Mutterlauge mittels Fest/Flüssig-Trennung vom Rückstand abgetrennt. In Gegenwart von Sulfat-Ionen aus der zur Mutterlauge zugegebenen Schwefelsäure bzw. Salzen der Schwefelsäure z.B. Natriumsulfat oder Natriumhydrogensulfat fallen die Calcium-Ionen als unlösliches Calciumsulfat und die SE-Ionen als Doppelsulfate aus. Der mittels Fest/Flüssig-Trennung abgetrennte Rückstand wird mit kaltem deionisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 1:2 vermengt und gewaschen, um die Selten-Erd-Doppelsulfate zu eluieren. Eine wiederholte Fest/Flüssig-Trennung separiert den Calciumsulfat-Feststoff von seltenerdhaltigem Waschwasser. Die Seltenen Erden, die in salzsaurer Lösung und im Waschwasser vorliegen, können mit Oxalsäurelösung als Oxalate gefällt oder direkt einer Selten-Erd-Trennungsanlage zugeführt werden.

Abbildung 5.5 stellt einen Laugungsprozess für Leuchtstoffgemische mit schwefelsaurer Lösung dar. Die im weiteren Verfahrensablauf störenden Ca^{2+} -Ionen werden vollständig als unlösliches Calciumsulfat ausgefällt. Es tritt dabei eine erhebliche Vergrößerung des Feststoffsvolumens auf. Damit dieser Feststoff immer ausreichend durchmischt wird, muss die Feststoffkonzentration der wässrigen Suspension mindestens 200 g/L betragen. Das Verfahren ist zur Aufbereitung halophosphatreicher Leuchtstoffgemische (Anteil ca. 50 Gew.-%) aus diesem Grund nur bedingt geeignet. Bei der Zugabe 95 %-iger Schwefelsäure wird die Leuchtstoffgemischsuspension ständig intensiv gerührt, um die Säure gleichmäßig zu verteilen und zu vermeiden, dass der entstehende Gips unreaktierte Leuchtstoffpartikel einschließt und so deren Auflösung verhindert. In der stark schwefelsauren Lösung ($\text{pH} = 0-1$) lösen sich Halophosphate bei einer Temperatur von 80 °C innerhalb von 4 Stunden vollständig auf. In dieser stark sauren und heißen Lösung werden auch die SE-Oxide vollständig aufgeschlossen und schwerlösliche SE-Phosphate angegriffen. Die dabei extrahierten Seltenen Erden reagieren zu festen Doppelsulfaten. Der Feststoff wird mittels Fest/Flüssig-Trennung von der Mutterlauge abgetrennt und die Doppelsulfate werden mit kaltem deionisiertem Wasser ausgewaschen. Die anschließende Fällung der Seltenen Erden erfolgt aus der schwefelsauren Mutterlauge sowie aus dem Waschwasser.

Eine weitere Aufbereitungsstufe ist eine Extraktion der in Mineralsäuren leichtlöslichen SE-Verbindungen, vor allem des Yttriumeuropiumoxids. Es wird bei einer Temperatur von 80 °C, bei niedrigem pH-Wert der Lösung ($\text{pH} = 0$) und einer Feststoffkonzentration von 330 g/L vollständig aufgelöst. Das Yttriumeuropiumoxid kann entweder nach der vorherigen

Halophosphatabtrennung separat oder zusammen mit Halophosphaten in Salz- bzw. Schwefelsäure gelaugt werden. Bei dem in **Abbildung 5.1** dargestellten Verfahren wird der Rückstand von der halophosphathaltigen Mutterlauge abgetrennt und wiederum mit salzsaurer Lösung behandelt um die SE-Oxide separat zu laugen. Bei den herrschenden Bedingungen ($\text{pH} = 0$, $T = 80\text{ °C}$) gehen die SE-Oxide innerhalb von 4 Stunden vollständig in Lösung wobei die schwerlöslichen Leuchtstoffe wie SE-Phosphate und SE-Aluminate im Rückstand bleiben. Den in **Abbildung 5.2** und **Abbildung 5.3** gezeigten Verfahren liegt eine gemeinsame Laugung der SE-Oxide und Halophosphate mit stark saurer ($\text{pH} = 0$) heißen Salzsäurelösung zugrunde. In **Abbildung 5.5** wird die Laugung der Selten-Erd-Oxide und Halophosphate mit Schwefelsäure dargestellt. Hierbei werden bei einem pH-Wert von 0-1 und bei einer Temperatur von 80 °C die SE-Oxide vollständig aufgelöst. Die Laugungsdauer beträgt jeweils 4 Stunden, die Feststoffkonzentration - 250 g/L . Die Seltenen Erden bleiben in Lösung oder bilden in Gegenwart von Sulfat-Ionen Doppelsulfate. Um die Doppelsulfate in Lösung zu bringen, wird der Rückstand mittels Fest/Flüssig-Trennung separiert und anschließend im Gewichtsverhältnis 1:2 mit kaltem Wasser ca. 2 Stunden gewaschen. Die Fällung der Seltenen Erden erfolgt aus der sauren Mutterlauge sowie aus dem Waschwasser.

Eine Extraktion der Seltenen Erden aus schwer in Säuren löslichen SE-Verbindungen, vor allem dem mit Cer und Terbium dotierten Lanthanphosphat, kann separat (siehe **Abbildungen 5.1, 5.2, 5.3**) oder zusammen mit anderen leuchtfähigen Verbindungen unter Einwirkung der Schwefelsäure (siehe **Abbildung 5.5**) erfolgen. Dieser Leuchtstoff kann entweder mit Säuren oder mit Laugen gelöst werden, wobei man diese Verfahren als sauren oder alkalischen (bzw. basischen) Aufschluss bezeichnet. In einem basischen Aufschluss (Einwirkung der heißen Kalilauge im Autoklav) werden SE-Phosphate zusammen mit Aluminaten, bei der Aufbereitungsstufe „Aufschluss der verbleibenden seltenerdhaltigen Komponenten“ (**Abbildungen 5.1-5.5**) aufgeschlossen. Beim sauren Aufschluss wird das schwerlösliche SE-Phosphat mit 180 °C heißer, konzentrierter Schwefelsäurelösung ca. 6 Stunden gelaugt. Eine Feststoffkonzentration von 250 g/L gewährleistet eine ausreichende Durchmischung der Leuchtstoffgemischsuspension. Nach der Fest/Flüssig-Trennung liegen die Seltenen Erden entweder in ionischer Form im Filtrat oder als Doppelsulfate im Rückstand vor. Das Waschen des Rückstands mit kaltem deionisiertem Wasser bringt die Doppelsulfate in Lösung, wobei die sehr stabilen Aluminate wie BAM und CAT ungelöst im Rückstand bleiben. Anschließend werden die Seltenen Erden aus schwefelsaurer Mutterlauge sowie aus dem Waschwasser gefällt.

Im unlöslichen Rückstand der vorangegangenen Prozessstufen verbleibt ein Großteil der in Leuchtstofflampen eingesetzten Aluminat-Leuchtstoffe BAM und CAT. Diese Leuchtstoffe weisen relativ hohe Gehalte an den wirtschaftlich relevanten SE-Elementen Terbium und Europium auf. Diese Elemente werden mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Aufschlussverfahren aus den schwerlöslichen Aluminat-Verbindungen extrahiert.

Bei dem alkalischen Aufschlussverfahren werden die Aluminate entweder mit Kalilauge oder in Soda/Pottasche-Schmelze aufgeschlossen. Der Aufschlussprozess mit Kalilauge wird in Anlehnung an das Bayer-Verfahren durchgeführt. Hierbei werden die Seltenen Erden mit 35 %-iger Kalilauge bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 10 bar in SE-Hydroxide umgesetzt. Die Aufschlussdauer bei dem Feststoffgehalt von 330 g/L beträgt ca. 2 Stunden. Bei diesem Prozess können auch die schwerlöslichen SE-Phosphate aufgeschlossen werden. Aus dem mittels Fest/Flüssig-Trennung separierten Feststoff werden zuerst mit deionisiertem Wasser die Aluminium-Verbindungen eluiert, anschließend die verbleibenden SE-Hydroxide mit einer Salzsäurelösung (pH = 2) in Lösung gebracht. Die seltenerdhaltige Lösung kann der Fällanlage oder einem Separationsbetrieb direkt zugeführt werden.

Die Aluminat-Leuchtstoffe können auch in einer Soda/Pottasche-Schmelze aufgeschlossen werden. Durch den großen Überschuss an Alkalicarbonat wird dieser Prozess ebenfalls als alkalischer Aufschluss bezeichnet. Die Rückstände aus den sauren Laugungsprozessen der Leuchtstoffgemische werden in einem Verhältnis von 1:2 mit wasserfreier Soda und Pottasche in einem Tiegel sorgfältig gemischt und bei einer Temperatur von 900 °C in einem Ofen geglüht. Die Glühdauer im Labormaßstab beträgt 30 Minuten. Diese Zeit wird jedoch wesentlich von der Schmelzemenge bestimmt. Eine Verfahrensdurchführung im Betriebsmaßstab erfordert, die im Labor festgesetzten Prozessparameter an die im Betrieb üblichen Mengen anzupassen. Die bei Luftatmosphäre abgekühlten Schmelzen werden fein zermahlen und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Dabei werden die störenden Aluminium-Verbindungen eluiert. Die Selten-Erd-Verbindungen verbleiben im Feststoff und werden mittels einer Fest/Flüssig-Trennung abgetrennt und anschließend mit salzsaurer Lösung (pH = 2) gelaugt. Nach der wiederholten Fest/Flüssig-Trennung werden ungelöste Reststoffe (Glassreste, ungelöste Silicat-Verbindungen) als Abfall deponiert und eine seltenerdhaltige Mutterlauge dem Fäll- oder Separationsprozess zugeführt.

Die Aluminate können alternativ in einem sauren Prozess mit 85%-iger Phosphorsäure bei

einer Feststoffkonzentration von 50 g/L und einer Temperatur von 450 °C zu wasserlöslichen Phosphat-Verbindungen umgesetzt werden. Die in Luftatmosphäre abgekühlten Schmelzen werden zunächst mit Wasser verdünnt. Dabei geht in einer exothermen Reaktion festes Diphosphorpentoxid in Phosphorsäure über. Bei einem pH-Wert der Phosphorsäurelösung von 2 gehen zunächst die Phosphat-Verbindungen von Seltenen Erden und Aluminium in Lösung. Nach der Abtrennung der unlöslichen Rückstände, die hauptsächlich aus Silicat-Verbindungen und Aluminiummetaphosphat bestehen, werden die in Lösung vorliegenden Selten-Erd-Ionen in Form von Oxalaten ausgefällt. Das aus dem Aluminiumorthophosphat extrahierte Aluminium fällt teilweise auch mit aus. Die Trennung der Seltenen Erden von Aluminium erfolgt in einem anschließenden Prozessschritt „Trennung der Seltenen Erden“ (Abbildungen 5.1-5.5).

Ein letzter Aufbereitungsschritt ist die Fällung und Endbehandlung. Die Seltenen Erden werden bei jedem Aufbereitungsschritt möglichst vollständig aus dem Leuchtstoffgemisch extrahiert und liegen in Lösungen in ionischer Form angereichert vor. Sie können gemeinsam in einer Fällanlage (**Abbildung 5.1**) oder nach Aufschluss aus den jeweiligen sauren Lösungen separat (**Abbildung 5.4**) ausgefällt werden. Die Fällung erfolgt durch Zugabe einer Oxalsäurelösung bzw. kristalliner Oxalsäure zur seltenerdhaltigen Lösung. Es tritt dabei keine nennenswerte Wärmetönung auf. Das anschließende Verglühen der Oxalate zu SE-Oxide erfolgt bei 850°C. Das Zielprodukt sind „synthetische SE-Konzentrate“, die aus einem Gemisch von SE-Oxiden bestehen. Nach der Trennung werden die Seltenen Erden, bevorzugt in Form von Oxiden, als Rohstoff in der Produktion neuer Leuchtstoffe eingesetzt. Als Alternative kann bei entsprechenden Voraussetzungen (z.B. Extraktion der Seltenen Erden aus dem Leuchtstoffgemisch und Selten-Erd-Trennungsgang am selben Standort) eine direkte Trennung der Selten-Erd-Lösung ohne vorheriges Fällen und Glühen durchgeführt werden.

Die beim Aufbereitungsprozess anfallenden ungelösten Restbestandteile werden als quecksilberfreier und ungiftiger Gewerbeabfall auf eine Deponie gebracht. Die Abwässer müssen über eine Abwasseraufbereitungsanlage entsorgt werden.

Die dargestellten Aufschlussverfahren sind meist mit starker Wärmeentwicklung verbunden. Die freigesetzte Reaktionswärme wird nicht nur von der Reaktionslösung aufgenommen sondern auch an die Umgebung abgegeben. Die Reaktionen verlaufen so lange völlig unkritisch, wenn bei einer Starttemperatur die Temperaturerhöhung unter dem Siedepunkt der

Suspension liegt. Wenn die Feststoffzugabe schneller erfolgt als durch Reaktion mit Säure verbraucht wird, kann es zu einer Ansammlung nicht umgesetzter Verbindungen kommen. Dieser Vorgang wird durch zu niedrige Starttemperatur und der damit verbundenen geringen Reaktionsgeschwindigkeit sowie nicht ausreichendes Rühren begünstigt werden. Nach dem Anspringen der Reaktion kann es durch den angesammelten Feststoff zu einem starken Temperaturanstieg kommen, wenn die Kühlbedingungen den Abtransport der Reaktionswärme in so kurzer Zeit nicht zulassen. Demzufolge muss bei jedem Lösungsverfahren in Hinsicht auf die Mengenverhältnisse, die Lösereaktions- und die Eintragungsgeschwindigkeit der in Lösung gehenden Komponente sowie die Wärmekapazität des Lösekessels eine theoretische Temperaturerhöhung bestimmt werden.

Zur Separation der festen und flüssigen Phase werden folgende Verfahrenstechniken betrachtet: Sedimentation, Filtration oder Zentrifuge. Der Einsatz der Zentrifuge bringt eine effiziente Trennung des Feststoffs von der flüssigen Phase. Sedimentation des Feststoffs mit anschließendem Dekantieren der anhaftenden Mutterlauge ist vom verfahrenstechnischen Aufwand her die einfachste und billigste Methode. Wegen der unterschiedlichen Korngrößenverteilungen der Leuchtstoffgemische lässt sich aber eine Sedimentationsdauer nicht eindeutig bestimmen. Mit Hilfe der Filtration kann ein klares Filtrat erzeugt werden, jedoch können die feinen Leuchtstoffpartikel das Filtrationspapier verstopfen und die Filtrationsgeschwindigkeit auf einer Saugnutsche deutlich verlangsamen. Diese Trennung eignet sich nur für die Versuche im Labormaßstab; für Technikumsversuche wird wegen der größeren Volumina die Druckfiltration angewendet.

5.1 Aufbereitungsprozesse

Im Folgenden sollen die beschriebenen Verfahren anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Ein Ablaufschema gemäß dem zum Patent [66] angemeldeten Verfahren für die Erzeugung von synthetischen SE-Konzentraten wird in **Abbildung 5.1** vorgestellt. Die **Abbildungen 5.2** bis **5.5** zeigen jeweils ein alternatives Ablaufschema.

Abbildung 5.1 stellt die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens dar. Hierbei wird das Halophosphat im ersten Schritt des Verfahrens durch kalte Laugung abgetrennt. Die Extraktion der Seltenen Erden erfolgt abhängig von der Löslichkeit der vorliegenden

Verbindungen in drei separaten Stufen. Die flüssigen Phasen werden nach jeder Aufbereitungsstufe gesammelt und zu Selten-Erd-Konzentraten weiterverarbeitet.

Abbildung 5.2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel für den Ablauf der Aufbereitung. Abweichend von **Abbildung 5.1** werden Halophosphate und in Säuren leichtlösliche seltenerdhaltige Leuchtstoffe zusammen in einem heißen Laugungsprozess mit Salzsäure gelöst. Es folgt der Aufschluss der in Säuren schwerlöslichen SE-Leuchtstoffe in zwei Stufen. Die flüssigen Phasen werden nach jedem Aufbereitungsschritt gesammelt und zu Selten-Erd-Konzentraten weiterverarbeitet.

Abbildung 5.3 zeigt ein drittes Ausführungsbeispiel für den Ablauf des Aufbereitungsprozesses. Abweichend von **Abbildung 5.2** werden nach dem Lösen von Halophosphat und leichtlöslichen seltenerdhaltigen Leuchtstoffen störende Calcium-Ionen in einem separaten Prozess von den Seltenen Erden abgetrennt.

Abbildung 5.4 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel. Prinzipiell ist es möglich und bei bestimmten Leuchtstoffen im Recyclingleuchtstoff auch sinnvoll, die bei der mehrstufigen Extraktion der Seltenen Erden erhaltenen Phasen nicht mit anderen zu vermischen, sondern separat weiter zu verarbeiten.

Abbildung 5.5 zeigt ein viertes Ausführungsbeispiel für den Ablauf der Aufbereitung. Abweichend von **Abbildungen 5.1 - 5.3** werden in der ersten Prozessstufe sowohl leicht als auch schwerlösliche Verbindungen aufgeschlossen und gleichzeitig Calcium-Ionen abgetrennt. Es folgt der Aufschluss der in Säuren unlöslichen seltenerdhaltigen Komponenten. Die flüssigen Phasen werden nach jedem Aufbereitungsschritt gesammelt und zu Selten-Erd-Konzentraten weiterverarbeitet.

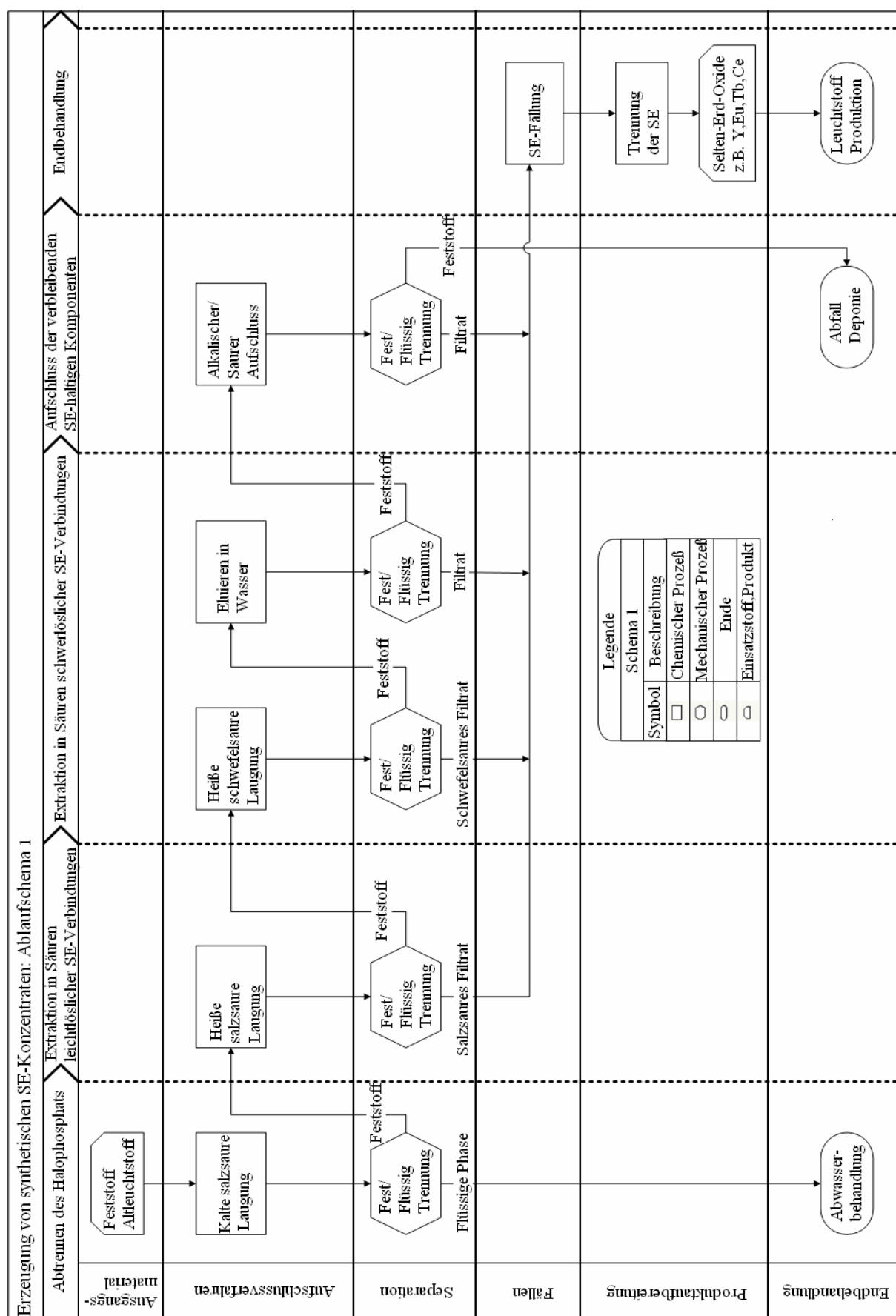


Abb. 5.1: Grundfließbild des Verfahrensvorschlages zur Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten [66]

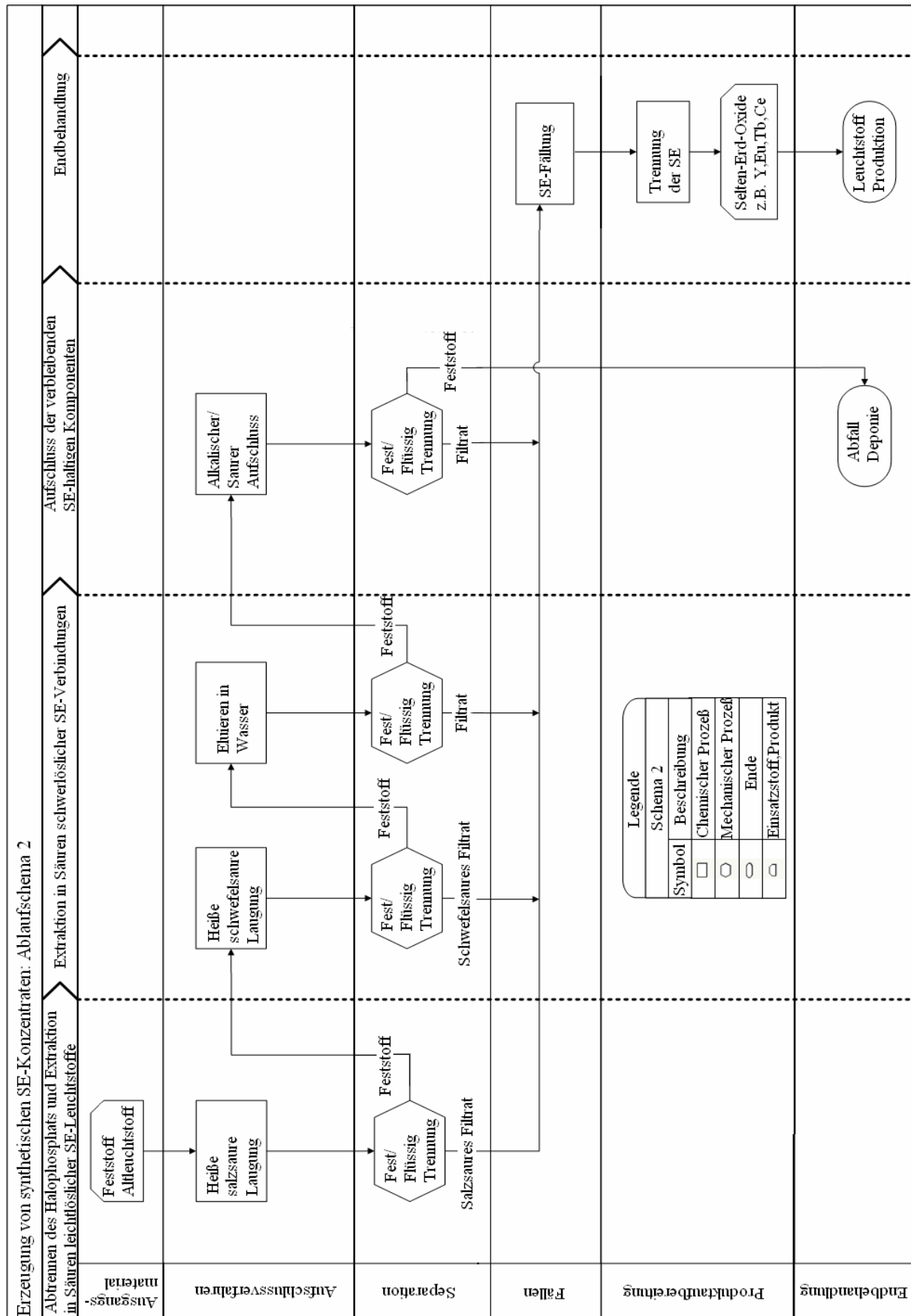


Abb. 5.2: Alternatives Ablaufschema zur Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten [66]

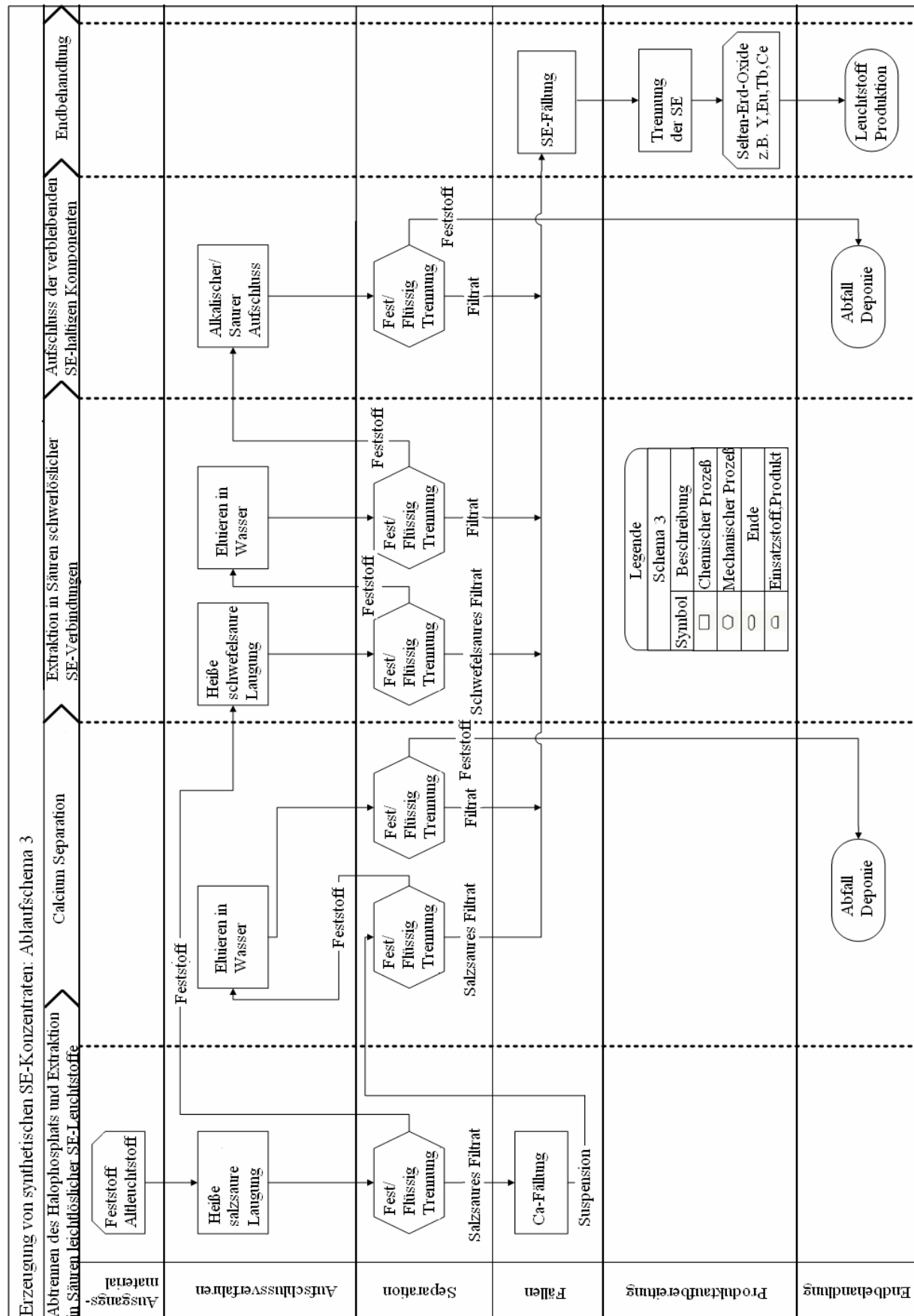


Abb. 5.3: Alternatives Ablaufschema zur Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten [66]

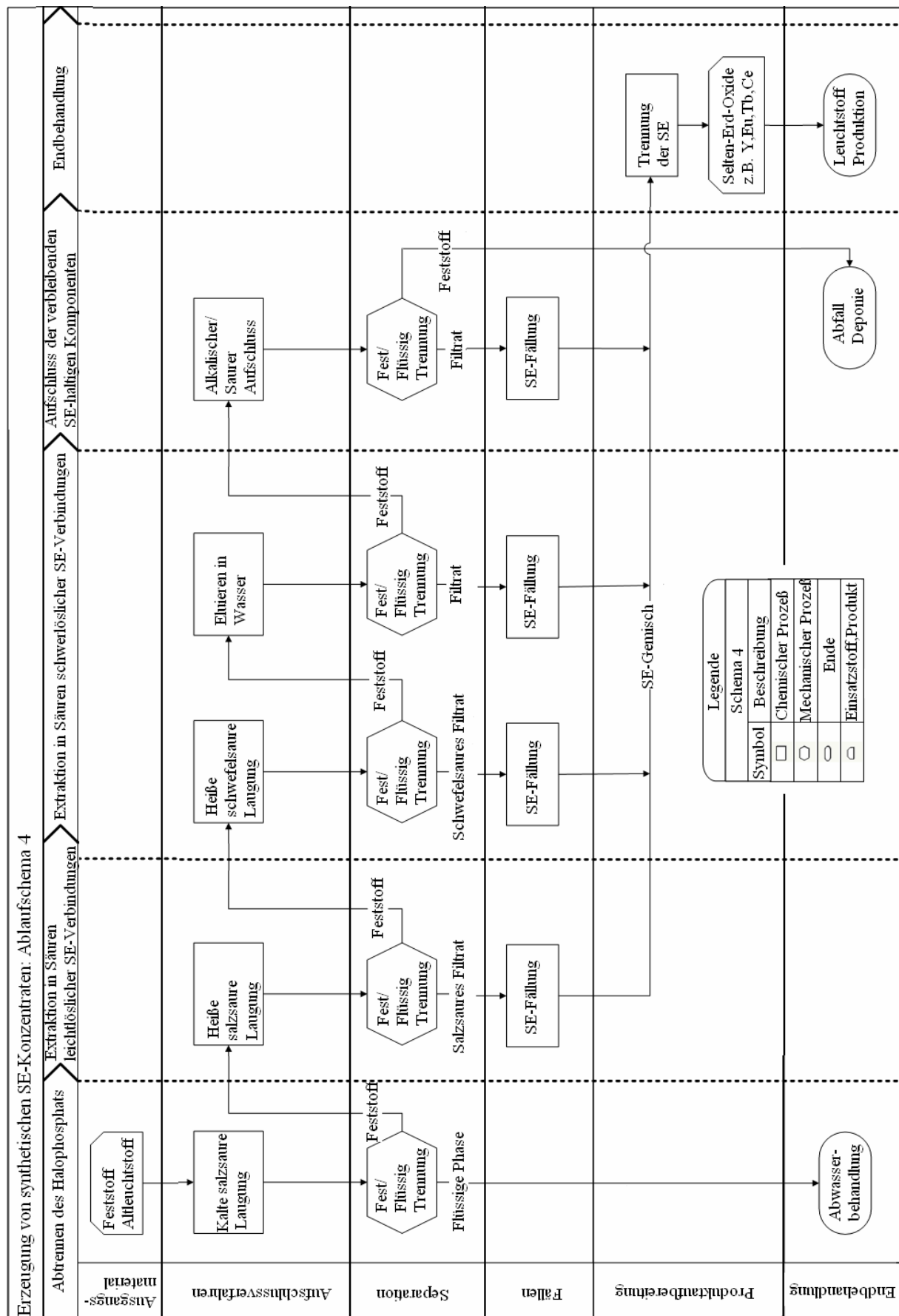


Abb. 5.4: Alternatives Ablaufschema zur Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten [66]

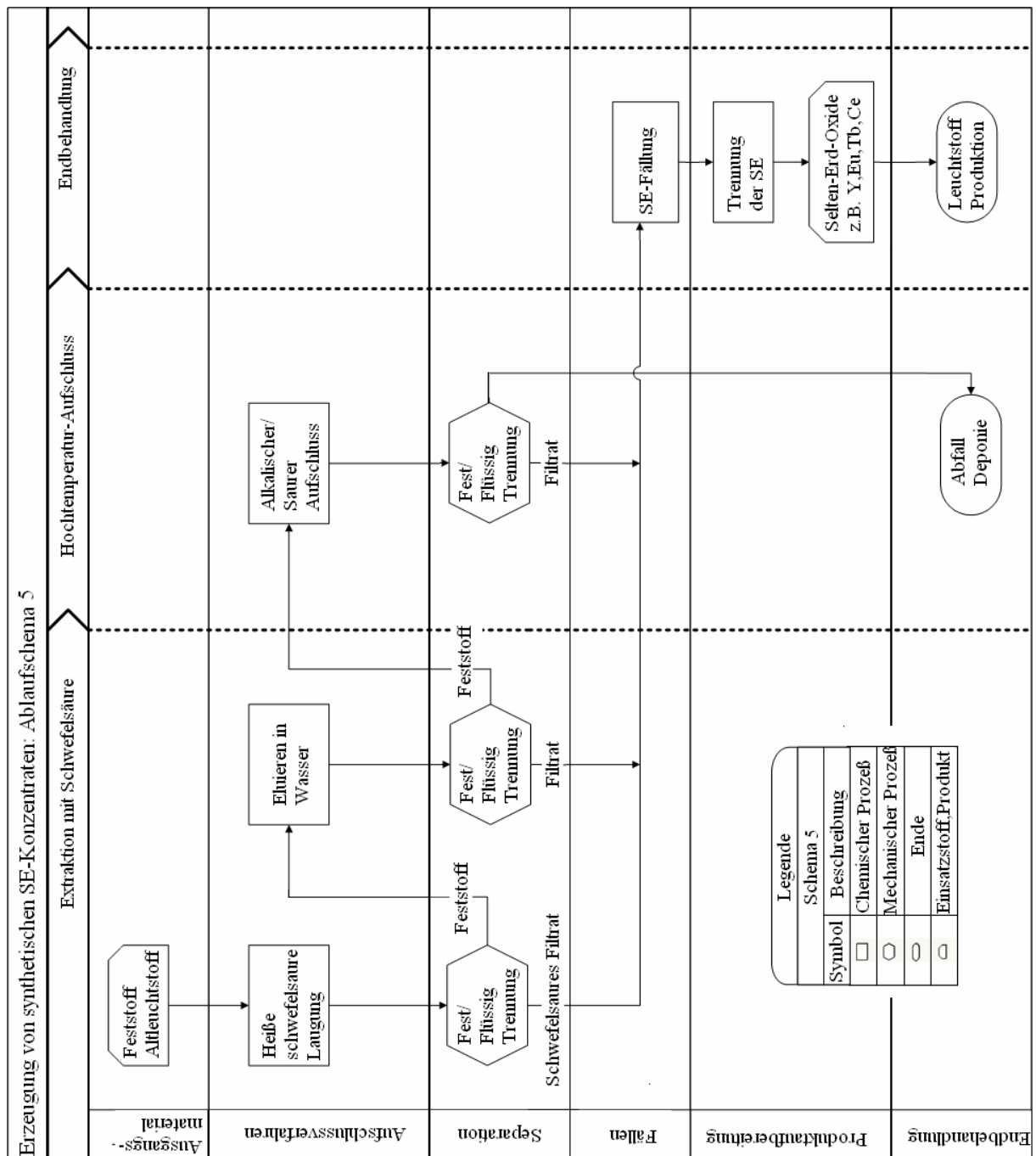


Abb. 5.5: Alternatives Ablaufschema zur Erzeugung von synthetischen Selten-Erd-Konzentraten [66]

5.2 Auswahlkriterien

Um die Seltenen Erden aus den Leuchtstoffgemischen auf effiziente und wirtschaftliche Weise zu gewinnen, werden zur Auswahl der einzelnen Aufbereitungsschritte folgende Kriterien berücksichtigt:

- Gehalt an Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoff im Alt-Leuchtstoff,
- Qualität der erzeugten Selten-Erd-Konzentrate,
- Prozessaufwand und Kostenkalkulation.

5.2.1 Gehalt an Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffen im Alt-Leuchtstoff

Die im Alt-Leuchtstoff vorhandenen Leuchtstofftypen und ihre Anteile hängen wesentlich von der Art und der Rücklaufquote der zur Verwertung zugeführten Lampen ab. Die Einbindung aller Entladungslampen in einen Recyclingprozess ist aufgrund der Formen- und Produktmaterialienvielfalt der Leuchtstofflampen problematisch. Für eine Ermittlung der Mengenentwicklung der Leuchtstoffabfälle in Deutschland sind ein Marktvolumen und eine erwartete Rücklaufquote von Alt-Lampen zu Grunde zu legen. Das Marktvolumen in Deutschland und die geschätzte Rücklaufmenge von Kompakt-, Hochdruck- und stabförmigen Leuchtstofflampen je nach Rücklaufjahr sind in **Abbildung 5.6** zu sehen [68].

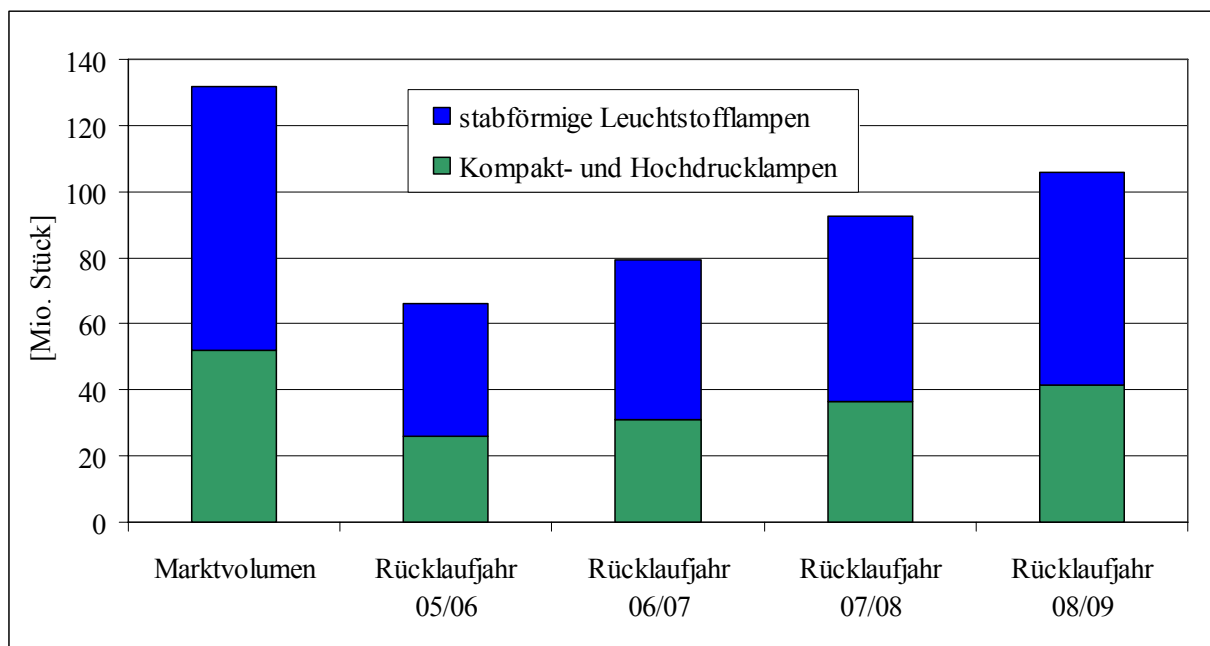


Abb. 5.6: Marktvolumen in Deutschland und geschätzte Rücklaufquote von Kompakt-, Hochdruck- und stabförmigen Leuchtstofflampen je nach Rücklaufjahr [68]

Anhand der in den Markt gebrachten Stückzahlen sind: stabförmige Leuchtstofflampen und Kompaktleuchtstofflampen die wichtigste Gruppe, Hochdruckentladungslampen spielen auf Grund des geringeren Marktvolumens zunächst eine kleine Rolle. Da sie jedoch

typischerweise mit dem Leuchtstoff Yttriumeuropiumvanadat ($\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$) beschichtet werden, lässt sich durch ihre Einbindung in ein gemeinsames Recycling der Selten-Erd-Gehalt in den Leuchtstoffabfällen erhöhen. Yttrium und Europium können aus dieser leicht in Säuren löslichen Verbindung problemlos extrahiert werden.

Anhand der Angaben über die Lampenstückzahl aus dem Rücklauf werden zunächst eine Alt-Leuchtstoff-Menge sowie die Gehalte an Halophosphat- und Dreibandenleuchtstoffen abgeschätzt. Bei der Aufbereitung von Kompaktlampen fallen ausschließlich die Dreibandenleuchtstoffe an, ca. 0,3 g pro Lampe (siehe Tabelle A 2.2 im Anhang 2). Wegen der geringen Stückzahl werden die Hochdruckleuchtstofflampen zunächst nicht berücksichtigt. Bei den stabförmigen Leuchtstofflampen schwankt das Gewicht der Leuchtstoffschicht je nach Lampengröße und Leuchtstofftyp; hierbei wird von einem Mittelwert von 2,5 g pro Lampe ausgegangen. Es werden ca. 40 % der stabförmigen Leuchtstofflampen mit Halophosphat und ca. 60 % mit Dreibandenleuchtstoff beschichtet [69]. Dieser Produktionstendenz zufolge sind auch zukünftig halophosphathaltige Leuchtstoffabfälle zu erwarten. Eine geschätzte Leuchtstoffabfallmenge je nach Leuchtstoff- und Lampentyp sowie Rücklaufjahr wird in **Abbildung 5.7** dargestellt.

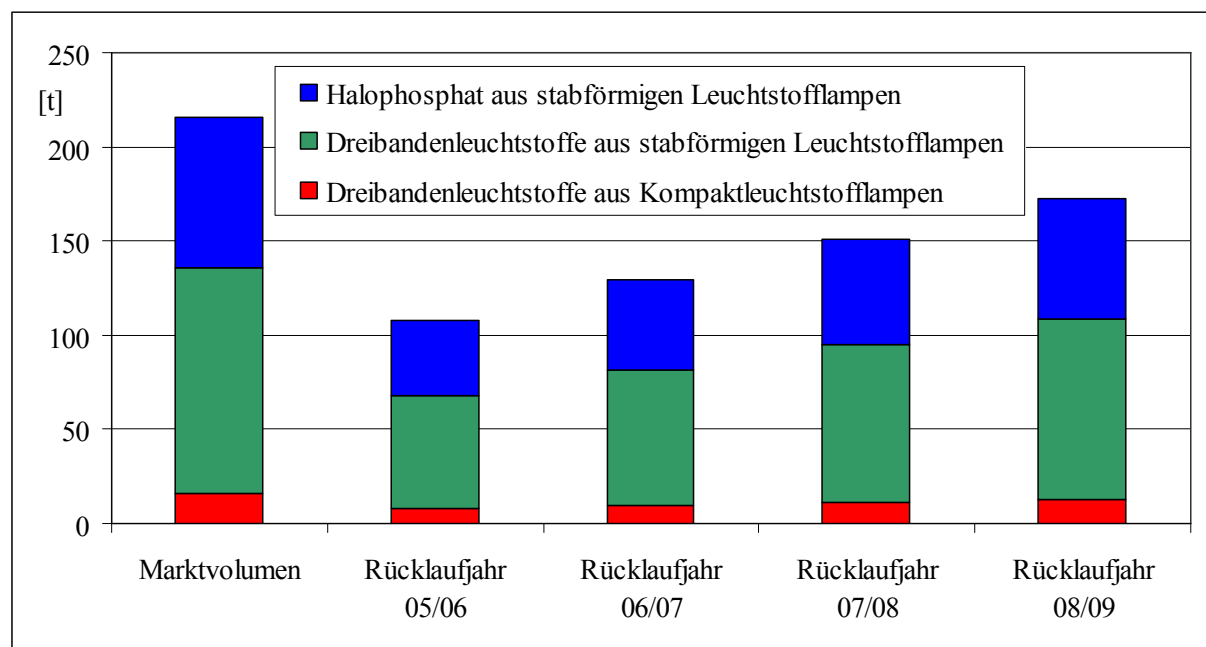


Abb. 5.7: Geschätzte Leuchtstoffabfallmenge je nach Leuchtstofftyp und Rücklaufjahr

Im Rücklaufjahr 2006 beträgt die Alt-Leuchtstoff-Menge auf dem deutschen Markt ca. 130 t

dieser Menge entsprechen ca. 81 t Dreibandenleuchtstoffe. Da der Selten-Erd-Gehalt in den Leuchtstoffabfällen ca. 10 Gew.-%, berechnet als Oxid, beträgt, sind ca. 13 t der Selten-Erd-Konzentrate in Form von Oxiden herstellbar. Um die gewinnbare Menge an Seltenen Erden besser abschätzen zu können, werden jeweils die Anteile der seltenerdhaltigen Komponenten im Leuchtstoffgemisch erfasst. Da immer noch CAT und BAM neben YOE die Hauptkomponenten im Leuchtstoffgemisch bleiben, wird die Rückgewinnung der Seltenen Erden vor allem aus diesen Verbindungen angestrebt. LAP liegt zunächst in einem geringen Anteil im Leuchtstoffgemisch vor, deswegen wird bei der Aufbereitung vorerst nur der Einfluss dieser Verbindung auf die Inhaltstoffe der Konzentrate betrachtet. In Hinsicht auf die zukünftigen Tendenzen bei der Leuchtstoffenentwicklung wird immer mehr CAT bei den stabförmigen Lampen von LAP ersetzt, so dass mit steigendem Gehalt an LAP im Leuchtstoffgemisch zu rechnen ist. Da die Extraktion der Seltenen Erden aus LAP ohne großen technischen Aufwand möglich ist, ist diese Tendenz in der Leuchtstoffentwicklung aus Sicht der Aufbereitung der Leuchtstoffabfälle sehr vorteilhaft. Zur Extraktion der Seltenen Erden auch aus schwerlöslichem LAP ist für eine künftige Nutzung des Verfahrens ein weiterer Aufbereitungsschritt, nämlich die H_2SO_4 -Laugung, notwendig.

Da zukünftig immer noch halophosphathaltige Leuchtstoffabfälle zu erwarten sind, ist eine Mineralsäurebehandlung des Leuchtstoffgemisches also nach wie vor erforderlich, um die Halophosphatkomponente abzutrennen. Arbeitsaufwand und Chemikalienverbrauch beim Abtrennen der Halophosphate sind entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des eingesetzten Verfahrens zur Halophosphatabtrennung. Eine Wiederverwertung der Leuchtstoffabfälle ohne chemischen Aufschluss der Halophosphatreste durch vorangehende optische Aussortierung der Dreibandenleuchtstofflampen ist chancenreicher und billiger.

5.2.2 Qualität der erzeugten Selten-Erd-Konzentrate

Die Kenntnisse über die SE-Gehalte in den erzeugten SE-Konzentraten sowie ihre geschätzten Marktwerte lassen die einzelnen Aufbereitungsprozesse bezüglich des eingesetzten technischen Aufwandes umfassender und besser beurteilen. Typische Selten-Erd-Gehalte von Konzentraten, die mit heißen salz- oder schwefelsauren Laugungen mit anschließenden Autoklaven-Aufschlüssen erzeugt wurden, werden in **Abbildung 5.8** dargestellt. Diesen Angaben entsprechen die Werte in **Tabelle A 7.1** im **Anhang 7**.

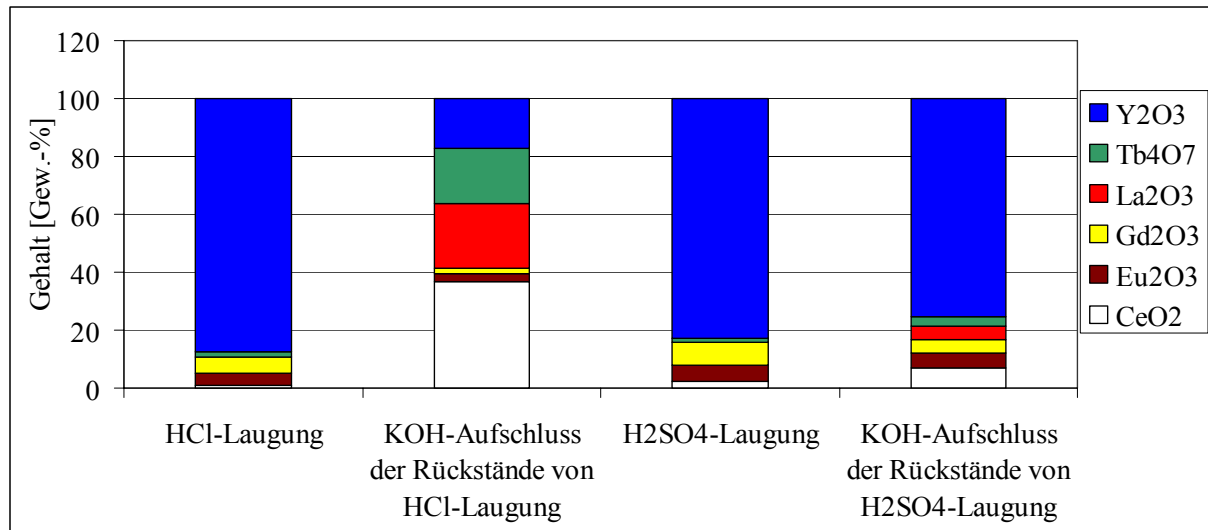


Abb. 5.8: Typische Selten-Erd-Gehalte in „synthetischen SE-Konzentraten“ in Abhängigkeit von Aufbereitungsprozess

Die Selten-Erd-Gehalte in den erzeugten „synthetischen SE-Konzentraten“ stehen erwartungsgemäß in einem Zusammenhang mit eingesetzten Aufbereitungsprozessen. Auffallend bei den mittels der sauren Laugungen erzeugten SE-Konzentraten sind die nahezu gleichen Cer-, Terbium- und Lanthan-Gehalte. Wegen des geringen LAP-Anteils im Leuchtstoffgemisch hat das Ausbringen dieser Verbindung mit Schwefelsäure keinen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des erzeugten SE-Konzentrates. Bei den anschließenden Aufschlussverfahren von Aluminat-Leuchtstoffen werden besonders hohe Gehalte der wirtschaftlich relevanten und knappen Elemente Terbium und Europium erreicht. Die „synthetischen Konzentrate“ enthalten im Gegensatz zu den natürlichen Vorkommen nur die zur Leuchtstoffherstellung benötigten Seltenen Erden. In natürlichen Mineralien sind die einzelnen Selten-Erd-Elemente dagegen in einer von der Lagerstätte abhängigen Verteilung vorhanden. Zu den wichtigsten kommerziell nutzbaren SE-Mineralien gehören Bastnäsit, Monazit und Xenotim sowie die so genannten Ionenaustauschertone (ionic ores) [61]. Die charakteristischen SE-Gehalte bei diesen Mineralien werden in **Tabelle A 7.2, Anhang 7** zusammengestellt. Um die SE-Gehalte in natürlichen Erzen mit denen in „synthetischen SE-Konzentraten“ vergleichen zu können, werden die Werte aus der Tabelle A 7.2 entnommen, auf 100 % normiert und in **Tabelle A 7.3 im Anhang 7** und in graphischer Form in **Abbildung 5.9** dargestellt.

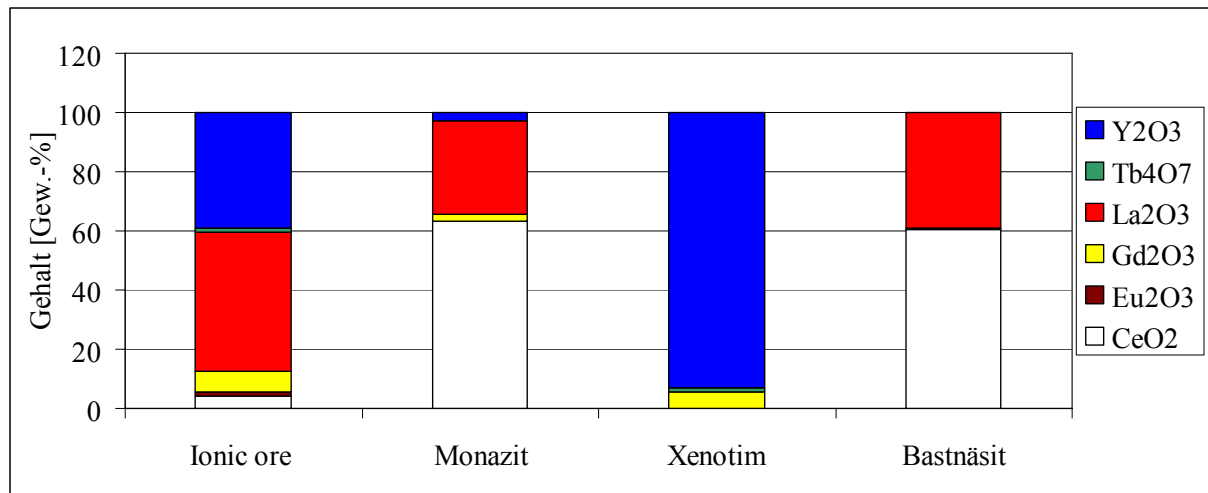


Abb. 5.9: Typische Selten-Erd-Gehalte in industriell nutzbaren natürlichen Mineralien

Aus den dargestellten Abbildungen lässt sich ersehen, dass die Gehalte der wertvollsten Elemente Europium und Terbium in „synthetischen SE-Konzentraten“ deutlich die in natürlichen Erzen überschreiten. Die Europium- und Terbium-Gehalte betragen abhängig vom natürlichen Erz ca. 0-1,5 Gew.-%, während sie in „synthetischen SE-Konzentraten“ im Bereich von 3,0-5,5 Gew.-% für Europium und von 0,3-19,2 Gew.-% für Terbium liegen. Auf Basis dieser SE-Gehalte und der Marktpreise für die einzelnen SE-Oxide (Stand: Ende Juli 2006) wird eine Wertkalkulation der natürlichen Erze und der mit verschiedenen Aufbereitungsprozessen erzeugten „synthetischen SE-Konzentrate“ in [\$/kg] erstellt und in den **Abbildungen 5.10** und **5.11** gezeigt. Die zugehörigen Berechnungen können den **Tabellen A 7.4, A 7.5** und **A 7.6** im **Anhang 7** entnommen werden.

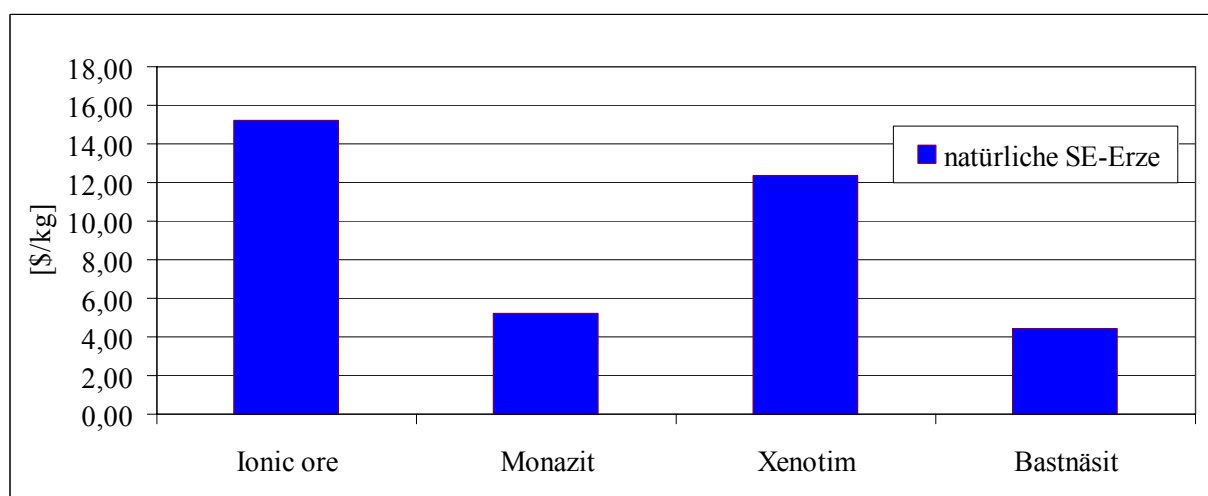


Abb. 5.10: Verkaufserlöse von natürlichen Erzen; Ermittlungsbasis sind die in Abbildung 5.9 gezeigten SE-Gehalte

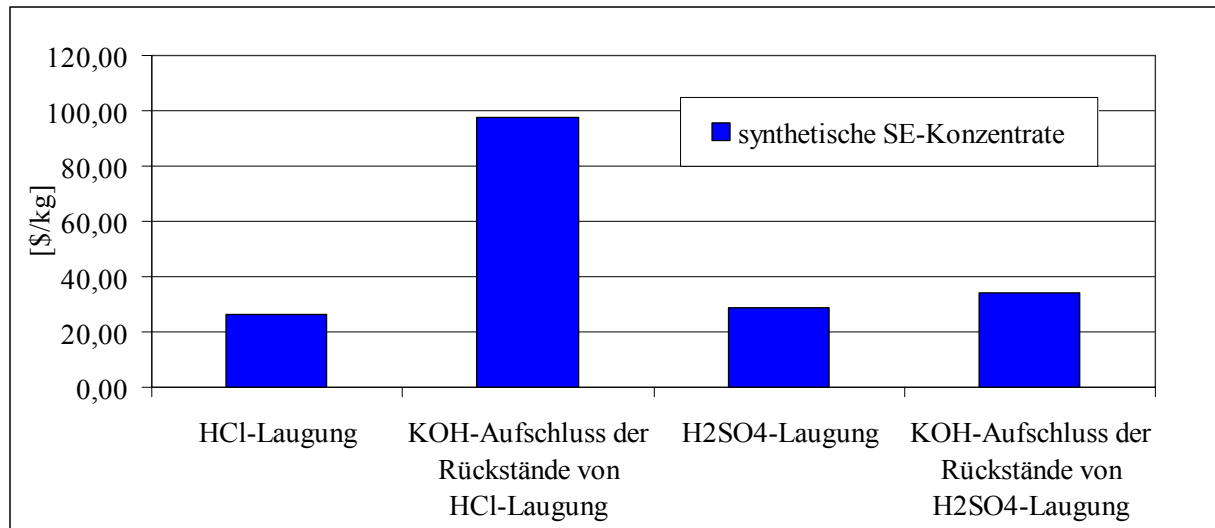


Abb. 5.11: Verkaufserlöse von den mit verschiedenen Prozessen erzeugten „synthetischen SE-Konzentraten“; Ermittlungsbasis sind die in Abbildung 5.8 gezeigten SE-Gehalte

Die Aufbereitungsprozesse und insbesondere die Auflösungen führen zu einer starken Anreicherung der wertvollen Seltenen Erden, vor allem Terbium und Europium, im Konzentrat. Infolgedessen haben „synthetische SE-Konzentrate“, bezogen auf den Wert der enthaltenen SE-Oxide, im Vergleich zu den besten natürlichen Erzen etwa den doppelten Wert je 1 kg.

5.2.3 Wirtschaftlichkeitsanalyse der Aufbereitungsprozesse

Die technische Anwendung des Aufbereitungsverfahrens ist vor allem von der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abhängig. Grundlage für die Ermittlung der Aufbereitungskosten bilden verfahrenssignifikante Angaben über Chemikalienverbrauch und technischen Aufwand.

Zunächst werden die Kosten der Quecksilberabtrennung ermittelt. Unter vielen Methoden zur Quecksilberabtrennung, die heutzutage technisch betrieben werden, hat sich das thermische Verfahren durchgesetzt. Nach der Analyse der kostenträgenden Parameter wie eine Anlagebeheizung, Instandhaltung des Drehrohrofens und der Kondensationsanlage sowie der Wirkungsgrad der thermischen Quecksilberabtrennung wird die Temperaturbehandlung als

wirtschaftlich sinnvoll bewertet. Ein großer Vorteil der thermischen Behandlung ist die gleichzeitige Abtrennung der organischen Bestandteile aus dem Leuchtstoffgemisch ohne zusätzliche Kosten.

Der große Kostenblock im entwickelten Aufbereitungsprozess ist die chemische Aufarbeitung von Leuchtstoffgemischen. Damit das entwickelte Verfahren für alle auf dem Markt verfügbaren Leuchtstoffabfälle eingesetzt werden kann, wird von halophosphathaltigem Leuchtstoffgemisch ausgegangen, wobei in einem ersten Schritt das Halophosphat abgetrennt wird. Die Halophosphatabtrennung ist aufgrund des hohen Säureeinsatzes sehr kostenintensiv, obwohl die vorgeschlagenen Reagenzien Salz/Schwefelsäure heutzutage zu den billigsten Mineralsäuren gehören. Die kalte Laugung mit Salzsäure wird als besonders kostspielig bewertet, weil hier eine große Menge vom Alt-Leuchtstoff behandelt werden muss, um relativ wenig seltenerdhaltigen Leuchtstoffe aufzukonzentrieren. Darüber hinaus dient bei der kalten Laugung die eingesetzte Säuremenge nur dem Aufschluss von Halophosphat. Der kalte Laugungsprozess ist in Hinsicht auf die Kühlungsenergie- und den Chemikalienverbrauch aus wirtschaftlicher Sicht ungünstig. In einem heißen Laugungsprozess, dessen großer Vorteil der wesentlich geringere Energie- und Säureverbrauch ist, werden gemeinsam mit Halophosphaten auch die SE-Oxide gelaugt. Jedoch muss dem Prozess eine anschließende Trennung der störenden Calcium-Ionen aus der seltenerdhaltigen Lösung folgen. Es wird eine Möglichkeit geprüft, zur Fällung der Calcium-Ionen die Reagenzien (Schwefelsäure, Natriumsulfat) einzusetzen, die als Abfall auf Recycling-Börse preisgünstig angeboten werden. Die Qualität dieser Chemikalien sowie die dargebotenen Mengen werden als ausreichend bewertet. Der Einsatz von Schwefelsäure zur Trennung der Halophosphate kommt wegen der entstehenden großen Gipsmasse lediglich für Aufbereitung der halophosphatarmen Leuchtstoffgemische in Frage. Der Aufschluss der schwerlöslichen in dieser Gipsmasse vorliegenden Verbindungen ist mit einem großen technischen Aufwand und hohen Reagenzmengen verbunden. Allerdings kann der Säureverbrauch durch eine vorhergehende Abtrennung oder zumindest Abreicherung der Halophosphatkomponente erheblich vermindert werden. Die Versuche lassen erkennen, dass eine selektive Trennung von Halophosphat und Seltenerdleuchtstoffen nur mit einem optischen Erkennungssystem erwünschte Resultate liefert.

Im Mittelpunkt der Verfahrensentwicklung steht die Rückgewinnung der Seltenen Erden und Erzeugung der synthetischen SE-Konzentrate. Für die Wirtschaftlichkeit ist es erforderlich,

dass CAT, BAM und LAP neben YOE mittelfristig die Hauptkomponenten im Leuchtstoffgemisch bleiben. Wegen der vielen Parallelen zwischen den Prozessen zur Leuchtstoffherstellung und Alt-Leuchtstoffaufbereitung dienen die im Werk Schwabmünchen der OSRAM GmbH gesammelten Produktionsdaten zur Erstellung der Prozesskostenkalkulation. Diese internen Kosten werden aus Geheimhaltungsgründen in dieser Arbeit nicht angegeben. Da leider keine technischen Versuche zum Autoklaven-Aufschluss durchgeführt wurden, wurden diese Kosten von Firmenfremden abgeschätzt und liegen als Angebot vor.

Da die Laborversuche zur Fällung der Seltenen Erden unter Anpassung an die Betriebsbedingungen ausgeführt wurden, wird auch für eine technische Durchführung, trotz der höheren Kosten, wegen der besseren Qualität des gefällten Materials zugunsten der Oxalatfällung entschieden. Da der Aspekt der Wirtschaftlichkeit bei der Verfahrensentwicklung aber eine wesentliche Rolle spielt, kann eine ständige Leitfähigkeitkontrolle der Lösung während der Durchführung des Fällprozesses die Menge der eingesetzten Oxalsäure weit reduzieren. Die Mutterlauge liegt am Ende des Fällprozesses jedoch mit Oxalsäureresten verunreinigt vor. Sie wird der Abwasseranlage zugeführt und dort mit Kalkmilch neutralisiert oder sie kann bei entsprechendem Bedarf zur Neutralisation alkalischer Abwässer innerhalb der Abwasserreinigungsanlage eingesetzt werden. Eine Analyse der gereinigten Mutterlauge zeigt, dass sie im normalen Prozess der im Leuchtstoffwerk OSRAM Schwabmünchen bestehenden Neutralisationsanlage aufgearbeitet werden kann.

Bei der Ermittlung der Maschinenkosten wird von einer 100 %-igen Auslastung der Anlagen ausgegangen. Die Energiekosten für die Glühung gehen in die Kostenrechnung mit ein, obwohl eine direkte Lieferung der seltenerdhaltigen Lösungen an einen Separationsbetrieb zur Einsparung doppelter Prozessschritte führt und eine kostengünstige Alternative darstellt [67]. Die direkte Trennung der in Lösung vorliegenden Seltenen Erden ist aus der industriellen Sicht nur dann sinnvoll und machbar, wenn die Trennungsanlage und Aufbereitungsanlage nahe beieinander liegen und der problematische Transport der flüssigen Güter auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Die Belastungspunkte außer Material- und Maschinenkosten umfassen: Instandhaltung der Maschinen, Lohnkosten, Gemeinkosten (Personal, Overhead, sonstiges). Für die

wirtschaftliche Betrachtung wichtiger sind die variablen Kosten (Material, Lohn, Instandhaltung, Energie) als die Fixkosten (Overhead). Die Sonderkosten sind Schutzeinrichtungen und Personalschulung.

Ausgehend von diesen Eckdaten ergibt sich, dass der Herstellungsprozess der synthetischen Konzentrate, verglichen mit den natürlichen Erzen, als aufwendiger bewertet wird. Jedoch verspricht das Gesamtverfahren, in Hinsicht auf den Wert der erzeugten SE-Konzentrate, einen Gewinn.

5.3 Beispielhafte Bilanzierung der Stoffströme (Ablaufschema I)

Bei der Bilanzierung der Stoffströme werden die Prozessstufen: 1. Abtrennen von Halophosphat, 2. Extraktion in Säure leichtlöslicher Verbindungen, 3. Extraktion in Säure schwerlöslicher Verbindungen, 4. Aufschluss der verbleibenden seltenerdhaltigen Komponenten, gemäß dem Hauptablaufschema (Abbildung 5.1) einzeln betrachtet. Die Endbehandlung der fertigen SE-Konzentrate in Form von seltenerdhaltigen Lösungen wird bei der Bilanzierung nicht berücksichtigt, da diese Prozessstufe mit einem Standard-Verfahren für Seltenen Erden realisiert wird. In der 1. Prozessstufe stellt der halophosphatfreie Rückstand ein Zwischenprodukt und die halophosphathaltige Mutterlauge ein Endprodukt dar. Letztere wird der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Der Abwasseraufbereitungsprozess wird mit einem Standard-Verfahren durchgeführt und damit bei der Bilanzierung vernachlässigt. In den Prozessstufen 2 und 3 wird der halophosphatfreie Rückstand mit konzentrierten Säuren behandelt. Als Endprodukte der jeweiligen Prozessstufen werden seltenerdhaltige Lösungen gewonnen. Der ungelöste seltenerdhaltige Rückstand wird der 4. Prozessstufe zugeführt. Hier werden die Seltenen Erden durch ein basisches Autoklaven-Aufschlussverfahren extrahiert und liegen als Endprodukt in der Lösung vor. Der verbliebene Rückstand, der aus ungelösten Bestandteilen (Glassplittern) besteht, wird als Endprodukt angesehen und deponiert. Die seltenerdhaltigen Lösungen können einer Fällanlage oder direkt einem Selten-Erd-Separationsbetrieb zugeführt werden. In der **Abbildung 5.12** werden die für die genannten Prozessstufen relevanten Stoffströme mit Nummern gekennzeichnet dargestellt.

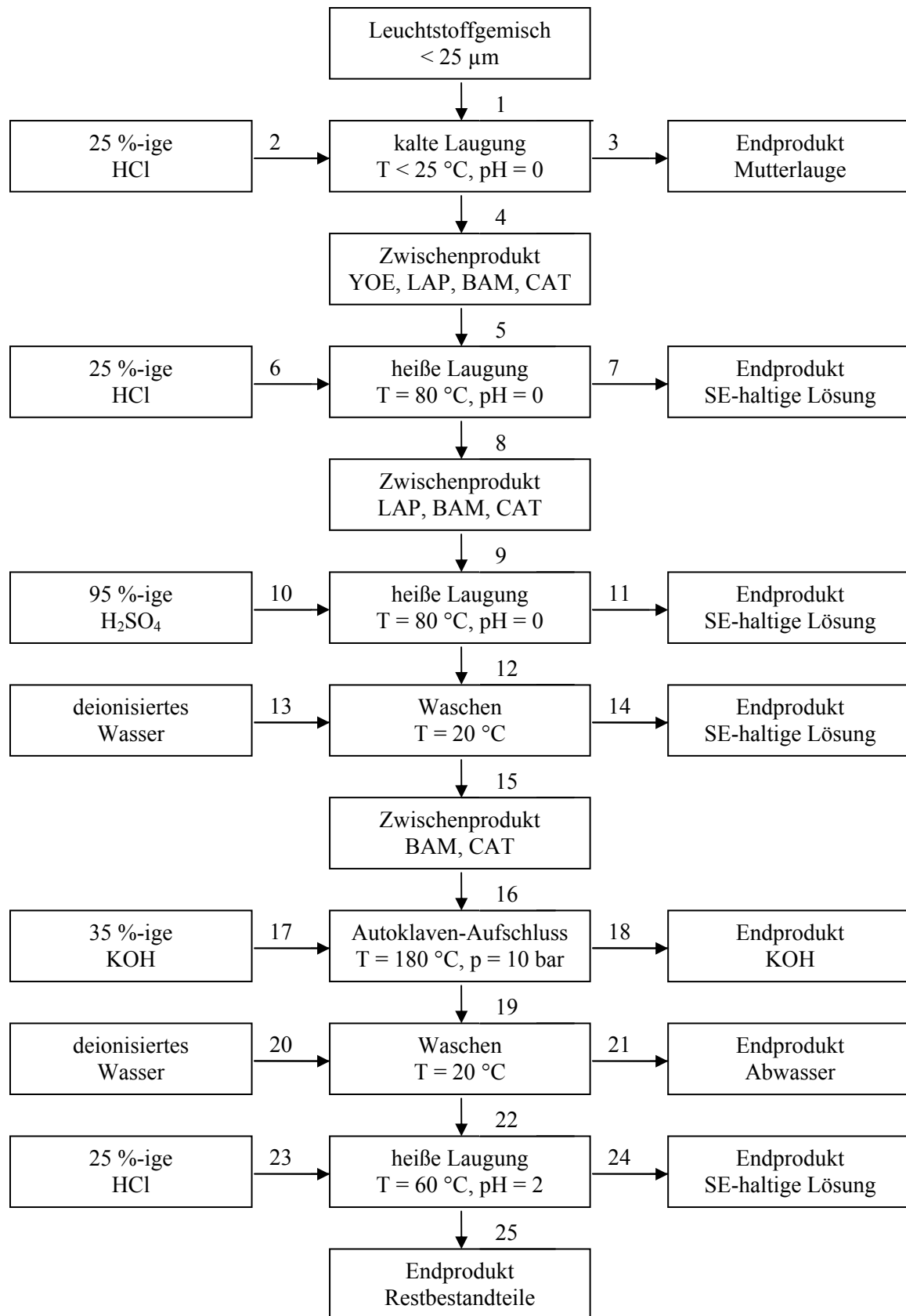


Abb.5.12: Verfahrensstufen und Stoffströme beim Prozess zur Erzeugung der Selten-Erd-Konzentrate gemäß dem Hauptablaufschema (Abbildung 5.1)

Die Bilanzierung der Stoffströme wird anhand der Zusammensetzung vom Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch als Ausgangsmaterial vorgenommen. Zur Berechnung der prozentualen Anteile der für die Bilanzierung relevanten Leuchtstoffgemischkomponenten werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- das Gadoliniumtetraborat liegt im Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch in geringem Anteil vor und wird somit in folgender Bilanzierung vernachlässigt,
- die Menge an Aluminat-Leuchtstoffe bleibt im gesamten Prozess konstant,
- in Hinsicht auf die erwähnte Standardfarbmischung stehen BAM und CAT zueinander in einem Verhältnis von 1:9, und die Gesamtmenge an BAM und CAT entspricht der Yttriumeuropiummenge,
- der LAP-Gehalt wird nicht auf die Standardfarbmischung bezogen sondern separat betrachtet.

Die errechneten prozentualen Anteile an leuchtfähigen Komponenten und Restbestandteilen im Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch werden in **Tabelle 5.1** zusammengestellt.

Tab. 5.1: Typische Zusammensetzung der leuchtfähigen Komponenten und Restbestandteile im Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch

Leuchtstoffgemisch-Komponente	Gehalt [Gew.-%]
Halophosphat	54,7
Yttriumeuropiumoxid	21,0
Lanthanphosphat: Cer, Terbium	1,6
Bariummagnesiumaluminat:Europium	2,1
Cermagnesiumaluminat:Terbium	18,9
Restbestandteile (Glassplitter)	1,7

Auf Basis der Zusammensetzung wird im Folgenden eine Bilanzierung der Stoffströme für einen Leuchtstoffgemischeinsatz von 100 kg durchgeführt. Zur Bestimmung des Säureeinsatzes in der 1. Prozessstufe wird anhand der Gleichung (4.2) die stöchiometrisch erforderliche Menge 25 %-iger HCl errechnet. Die Zugabe dieser Säuremenge bewirkt in einer wässrigen im Gewichtsverhältnis von 1:1 vorbereiteten Leuchtstoffgemischsuspension eine Feststoffkonzentration von 330 g/L und einen pH-Wert von 0. Nach der Reaktionsdauer wird das halophosphatfreie Leuchtstoffgemisch von der Mutterlauge mittels Zentrifuge abgetrennt. Beim Zentrifugieren wird das Material mit deionisiertem Wasser nachgespült, um am Rückstand anhaftende halophosphathaltige Mutterlaugereste zu reduzieren. In

nachfolgender Bilanzierung wird bei dem Spülwasser eine adäquate auf die Rückstandsmasse bezogene Wassermenge vorgesehen. Die salzsaure halophosphathaltige Mutterlauge wird als Abwasser weitergeleitet.

Die experimentell ermittelten optimalen Laugungsbedingungen in den 2. und 3 Prozessstufen bilden die Grundlage für die Berechnung des Reagenzienbedarfs. Zur Ermittlung des Säureeinsatzes bei einer salz- oder schwefelsauren Laugung sind zunächst der pH-Wert der Leuchtstoffgemischsuspension und die Feststoffkonzentration zu berücksichtigen. Ein vollständiges Ausbringen der Komponenten wird bei einem pH-Wert von 0 und einer Feststoffkonzentration von 330 g Leuchtstoffgemisch pro Liter bei einer salzsauren Laugung erreicht. Da das Leuchtstoffgemisch sowohl halophosphatfrei ist als auch einen geringen Anteil an LAP aufweist, wird mit einer erheblichen Vergrößerung des Feststoffvolumens bei Einsatz von Schwefelsäure nicht gerechnet und bei einem pH-Wert von 0 eine Feststoffkonzentration von 250 g/L eingesetzt. Zur Eluierung der Doppelsulfate bei Verwendung von H_2SO_4 aus dem Rückstand wird er im Gewichtsverhältnis 1:2, Feststoffkonzentration von 500 g/L, mit deionisiertem Wasser vermengt. Die seltenerdhaltigen Mutterlauge und Wasser werden der Fällanlage zugeführt.

Der Kalilaugeeinsatz für den basischen Autoklaven-Aufschluss in der 4. Prozessstufe wird auf Basis der Feststoffkonzentration von 330 g/L bemessen. Nach dem Aufschluss wird die restliche Kalilauge (Stoffstrom 18) abfiltriert. Sie kann beim nächsten Aufschlussprozess wieder eingesetzt werden. Die zum Auswaschen der Aluminiumverbindungen aus dem Feststoff (Stoffstrom 20) erforderliche Wassermenge wird experimentell bestimmt. Da das Spülwasser mit hoher Konzentration an Aluminium und anhaftender Schwefelsäure kontaminiert wird, wird es der Abwasserbehandlung zugeführt. Zur Extraktion der Seltenen Erden aus dem Rückstand wird 25 %-ige Salzsäure eingesetzt. Die notwendige Salzsäuremenge wird experimentell bestimmt.

In **Tabelle 5.2** werden die aus der vorher beschriebenen Stoffstrombilanzierung resultierenden typischen Massen an Einsatzstoffen, Zwischen- und Endprodukten für die vorgeschlagene Aufbereitung (Prozessstufen von 1 bis 4) bei einem Ausgangsmaterial von 100 kg halophosphathaltigem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch zusammengestellt.

Tab. 5.2: Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte bei der Aufbereitung von 100 kg halophosphathaltigem Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch

Prozess	Einsatzstoffe	Zwischenprodukte	Endprodukte
1. Prozessstufe: Abtrennen des Halophosphats			
100 kg Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch (54,7 kg Halophosphat)			
kalte Laugung (Stoffströme 1-4)	100 L - deion. Wasser 200 L - 25 %-ige HCl 45 L - deion. Wasser	45,3 kg - YOE,LAP, BAM,CAT	345 L - Mutterlauge
2. Prozessstufe: Extraktion in Säuren leichtlöslicher SE-Verbindungen			
45,3 kg seltenerdhaltiger Rückstand (21,0 kg Yttriumeuropiumoxid)			
heiße Laugung (Stoffströme 5-8)	45 L - deion. Wasser 90 L - 25 %-ige HCl	24,3 kg - LAP,BAM,CAT	166,8 kg - SE- haltige Lösung
3. Prozessstufe: Extraktion in Säuren schwerlöslicher SE-Verbindungen			
24,3 kg seltenerdhaltiger Rückstand (1,6 kg Lanthanphosphat mit Cer, Terbium dotiert)			
heiße Laugung (Stoffströme 9-12)	72 L - deion. Wasser 24 L - 95 %-ige H ₂ SO ₄	22,7 kg - BAM,CAT	161,2 kg - SE- haltige Lösung
Waschen (Stoffströme 13-15)	45 L - deion. Wasser		
4. Prozessstufe: Basischer Aufschluss der verbleibenden SE-haltigen Komponenten			
22,7 kg seltenerdhaltiger Rückstand (2,1 kg BAM, 18,9 kg CAT)			
Autoklaven- Aufschluss (Stoffströme 16-19)	69 L - 35 %-ige KOH		33 L - KOH
Waschen (Stoffströme 20-22)	178 L - deion. Wasser		207,3 kg - Abwasser
Heiße Laugung (Stoffströme 23-25)	110 L - 25 %-ige HCl		123,2 kg - SE- haltige Lösung 1,7 kg - Abfall

Bei der Aufbereitung vom 100 kg Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch werden 21,3 kg der reinen Seltenen Erden zurückgewonnen, die hierbei in Form von seltenerdhaltigen Lösungen anfallen. Eine typische Menge und Verteilung der zurückgewonnenen Selten-Erd-Elementen wird in **Tabelle 5.3** dargestellt.

Tab. 5.3: Menge an reinen Seltenen Erden, die bei der Aufbereitung vom 100 kg Kapp-Trenn-Leuchtstoffgemisch in seltenerdhaltigen Lösungen vorkommen

Seltene Erden	Ce	Eu	La	Tb	Y
Menge [kg]	2,5	1,4	0,6	1,5	15,3

Zusammenfassung

Bei der Verwertung von Entladungslampen fallen in Deutschland pro Jahr ca. 250 Tonnen Leuchtstoffabfälle an. Sie bestehen aus einem Gemisch von Halophosphat- und Selten-Erd-Leuchtstoffen (Yttriumeuropiumoxid - $(Y,Eu)_2O_3$, Bariummagnesiumaluminat mit Europium dotiert - $(Ba,Eu)MgAl_{10}O_{17}$, Cermagnesiumaluminat mit Terbium dotiert - $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$, Lanthanphosphat mit Cer und Terbium dotiert - $(La,Ce,Tb)PO_4$), das durch Lampenreste (Glassplitter, Kitt- und Metallreste) sowie durch Quecksilber kontaminiert ist. Der Anteil der Seltenen Erden in den Leuchtstoffabfällen beträgt, als Oxid berechnet, zurzeit etwa 10Gew.-%, wobei der Gehalt an Terbium und Europium höher als in den bekannten natürlichen Lagerstätten ist. Terbium und Europium sind wegen der begrenzten Verfügbarkeit bei gleichzeitig steigender Nachfrage die wirtschaftlich bedeutendsten Elemente für die Herstellung von Leuchtstoffen.

Ziel der von der Firma OSRAM GmbH geförderten Dissertation war eine möglichst effiziente Extraktion der Seltenen Erden aus Leuchtstoffabfällen. Das erzeugte synthetische Selten-Erd-Konzentrat soll zukünftig im Standard-Trennprozess Rohstoff für die Herstellung von Selten-Erd-Verbindungen sein.

Bei dem entwickelten Aufarbeitungsprozess werden zunächst grobe Verunreinigungen (Glassplitter, metallische und organische Lampenrestbestandteile) durch sortierende Klassierung entfernt. Die Seltenen Erden befinden sich in der Feinstkornfraktion kleiner 20 μm , der Anreicherungsfaktor beträgt 2.

In der ersten Stufe der nachfolgenden chemischen Aufbereitung werden die Halophosphatleuchtstoffe mit Salzsäure bzw. Schwefelsäure gelaugt. Aus den Ergebnissen der Laborversuche geht hervor, dass sich die seltenerdhaltigen Leuchtstoffe, wie Yttriumeuropiumoxid und Lanthanphosphat, in Salz- bzw. Schwefelsäure ebenfalls vollständig auflösen lassen. Eine röntgenographische Analyse des nach der Säurebehandlung vorliegenden Rückstandes ergibt, dass er aus schwerlöslichen Aluminat-Leuchtstoffen (BAM, CAT) besteht, die Terbium und Europium enthalten. In der zweiten Stufe werden Terbium und Europium durch alkalischen bzw. sauren Aufschluss extrahiert. Die Gewinnung der beiden Elemente wird durch Fällung als Oxalate erreicht. Durch das vollständige Lösen der

seltenerdhaltigen Leuchtstoffkomponenten wird die vollständige Abtrennung der unlöslichen Bestandteile ermöglicht.

Der Vorteil des entwickelten Recyclingverfahrens gegenüber den bisher entwickelten Verfahren zur Rückgewinnung hochreiner Leuchtstoffkomponenten ist, ein synthetisches Seltenerd-Konzentrat zur Verfügung zu stellen, das alle zur Leuchtstoffherstellung benötigten Seltenen Erden und gleichzeitig besonders hohe Gehalte der wirtschaftlich relevanten und knappen Elemente Terbium und Europium enthält. Darum liegt der Wert einer Tonne von synthetischem Konzentrat 100 % über dem von Konzentraten aus natürlichen Vorkommen. Obgleich der Herstellungsprozess für synthetische Seltenerd-Konzentrate, verglichen mit der Herstellung aus natürlichen Erzen, aufwendiger ist, hat die Kostenkalkulation der OSRAM GmbH ergeben, dass das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren mit Gewinn betrieben werden kann. Angesichts der ständig steigenden Kosten für Seltenerd-Oxide schafft das synthetische SE-Konzentrat darüber hinaus ein auf dem Markt verfügbares Rohstoffpotential, das die Preise positiv für die Industrie beeinflussen kann. Außer dem wirtschaftlichen Aspekt des Recyclings werden natürliche Ressourcen geschont und untertägige Deponieräume eingespart.

Literaturverzeichnis

- [1] Werbeprospekt der OSRAM-Produkte, Lichtprogramm 2004/2005, OSRAM GmbH
- [2] Hofmann, D.: Leuchtstofflampen, Taschenbuch der Lampentechnik, OSRAM GmbH, Berlin, München, 1987
- [3] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, KrW-/AbfG), vom 27. September 1994, veröffentlicht in Umwelt Nr. 9, Bonn, 1994
- [4] Leitfaden für die Entsorgung von Lampen, Arbeitsgemeinschaft Lampenverwertung (AGLV) im Fachverband Elektrische Lampen, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektroindustrie e.V. (ZVEI), August 2001
- [5] Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom. 27. Januar 2003 über Elektronik-Altgeräte (ABI. EU Nr. L 37 S. 24); Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE); Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgesetz-ElektroG), Bundesblatt Jahrgang 2005 Teil I Nr. 17, ausgegeben zu Bonn am 23. März 2005
- [6] BUND AK Energie, c/o Volker Drecol, Starenweg 11, 22941 Bargteheide
- [7] Verwertung von Entladungslampen, Arbeitsgemeinschaft Lampenverwertung (AGLV) im Fachverband Elektrische Lampen, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektroindustrie e.V. (ZVEI), Januar 2001
- [8] Scherer, V., Eger, J.: Aufarbeitung von Entladungslampen, Rückgewinnung von Glas, Leuchtstoff und Quecksilber, Sonderdruck aus technisch-wissenschaftlicher Abhandlung der OSRAM-Gesellschaft, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986
- [9] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 16: Leuchtstoffe anorganische, S. 180 ff, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1978
- [10] Smets, B. M. J.: Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting, Materials Chemistry and Physics, 16, 1987
- [11] Blasse, G., Grabmaier, B. C.: Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994
- [12] Löffler, F., Raasch, J.: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik, Vieweg, Wiesbaden, 1992
- [13] Leuchtstoffe und Emitter: Chemische Zusammensetzung, Optische Eigenschaften, Physikalische Eigenschaften, Verwendung, OSRAM GmbH, München 1997

- [14] Schimroszyk, B.: Recycling von Yttriumeuropiumoxid aus Altleuchtstoffen, Dissertation, TU Clausthal, Institut für Aufbereitung und Deponietechnik, 2004
- [15] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 15, Luminescent Materials, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
- [16] Scherer, V., Eger, J., Neukunft, E., Vogel, M.: Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung von stabförmigen Leuchtstofflampen, Anmelder: Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, München, Offenlegungsschrift DE 3410989 A1 vom 26.09.1985
- [17] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Seltenerdelemente, Teil B1, S. 107, Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1976
- [18] Kirmse, E., Schilbach, U., Richter, H.: Verfahren zur Rückgewinnung von Seltenerdverbindungen aus Fluoreszenzlampen, Anmelder: Pädagogische Hochschule „Wolfgang Ratke“, Köthen, Patentschrift DD 246551 A1 vom 10.06.1987
- [19] Brzyska, W., Brandel, B., Zytomirski, S.: Preparation of yttrium(III)-europium(III) oxide from luminophor waste on the laboratory scale, Polish journal of applied chemistry, Band 38(2), S.159-163, 1994
- [20] Radeke, K.-H., Riedel, V., Kussin, P., Richter, H., Reimer, B.: Verfahren zur Wiederaufbereitung quecksilber- und phosphathaltiger Seltenerdleuchtstoffgemische, Patentinhaber: Institut für Technologie und Umweltschutz e. V., Berlin, Patentschrift DE 19617942 C1 vom 26.06.1997
- [21] Inventor: SAITO FUMIYOSHI, Title: Extraction of rare earth metallic compound. Patent No. JP 11071111 A2 from 25.08.1997
- [22] Gock, E., Kähler, J., Schimroszyk, B., Waldek, U.: Verfahren zum Recycling von Dreiband-Leuchtstoffen. Patentschrift DP 199 18 793.2 vom 23.04.1999
- [23] Fuller, M.J.: The quenching of $Y_2O_3:Eu$ luminescence by Cerium; J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 128, No.6, S.1381-1383, 1981
- [24] Smirdova, N.I., Manashirov, Ya., et al.: The effect of certain p- and f-elements ions on luminescence of Europium in Yttrium Oxide, Soviet progress in chemistry, Vol.50, No.1, New York (1984), englische Übersetzung aus: Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, Vol.50, No.1, S.4-8, 1984
- [25] Müller, U., Kern, W.: Einfluss von Spurenverunreinigungen auf die Helligkeit technischer Leuchtstoffe, Technisch-wissenschaftliche Abhandlung der Osram Gesellschaft, Bd. 12, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. New York, Tokyo, 1986, S. 455-461
- [26] van Schaik, W., Blasse, G.: Influence of defects on the luminescence quantum yield of $Y_{1,94}Eu_{0,06}O_3$, Chem. Mater., Vol.4, No.2, S.410-415, 1992
- [27] Holleman, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985

- [28] Leitfaden für die Entsorgung von Lampen, Arbeitsgemeinschaft Lampenverwertung (AGLV) im Fachverband Elektrische Lampen, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektroindustrie e.V. (ZVEI), August 2001
- [29] Umweltbundesamt, Umweltdaten Online, Themenkatalog: Entladungslampen, URL www.env-it.de , 2005
- [30] Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F., Neeße, T.: Mechanische Verfahrenstechnik, Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977
- [31] Batel, W.: Einführung in die Korngrößenmesstechnik, 3. verbesserte Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971
- [32] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1992
- [33] Hemming, W.: Verfahrenstechnik, 8. überarbeitete Auflage, Kamprath-Reihe, Vogel Buchverlag, Würzburg 1999
- [34] Werbeprospekt, Kroosher's Technology, Handbook Kroosher®
- [35] Werbeprospekt, Quantachrome GmbH, Partikelmesstechnik, CILAS LASER Particle sizing and shape analysis, URL <http://www.quantachrome.de>, <http://www.particle-size-analyzer.com>, 2006
- [36] Müller, R.H., Schuhmann, R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1996
- [37] Lide, D.R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1995
- [38] Konrad, A.: Modellierung der UV-Absorption und Emission sichtbarer Strahlung an Leuchtstoffschichten, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Experimentalphysik I, Institut für Physik, Universität Augsburg in Zusammenarbeit mit Abteilung Entwicklung Vorerzeugnisse OSRAM GmbH, Schwabmünchen, 1996
- [39] Retsch Technology, Solutions in Milling & Sievieng, URL <http://www.retsch.de>, 2006
- [40] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung-AbwV) vom 17. Juni 2004, BGBl. I 2004, S. 1108
- [41] Reimer, L., Pfefferkorn G.: Rasterelektronenmikroskopie, 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977
- [42] Harnisch, H., Winnacker, K., Küchler, L.: Chemische Technologie, Band 2, Anorganische Technologie, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1982.
- [43] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 19, Phosphate Fertilizers, S. 434 ff, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.

- [44] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium, Teil B, Lieferung 3, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1961
- [45] Chow, L.C., Guo, M.K., Hsieh, C.C., Hong, Y.C.: Reaktionen of powdered human enamel and fluoride solutions with and without intermediate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formation, 1980
- [46] McCann, H.,G.: Dissolubility of fluor-apatite and its relationship to that of calcium-fluoride. Arch. Oral Biol. 13 (1968), S. 987-1001
- [47] Mentor-Repetitorien, Band 46 Anorganische Chemie von Kühlein T., Mentor-Verlag, Berlin Schöneberg, 1963
- [48] Groon, P.: Chemistry of topical fluorides, Caries Res. 11 (1), 1977
- [49] Molchanov, P.A., Denzanov, G.A., Podobna, Y.Y., Goleva, T.G.: The ways to prevent formation of water-soluble fluorine compounds when producing phosphate fertilizers, Global Nest: the Int. J. Vol 3, No 3, pp 185-188, 2001
- [50] Jander, G., Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 11., neubearbeitete Auflage, S. Hitzel Verlag, Stuttgart. 1979
- [51] Langer, A.: Glastechnologie, Taschenbuch der Lampentechnik, OSRAM GmbH, Berlin, München, 1987
- [52] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1982
- [53] Held, P., Wickleder, M.: Yttrium(III)sulfate octahydrate, Acta Crystallographica, Volume 59, Part 7, i98-i100, July 2003
- [54] Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Die Chemie der Seltenen Erden, URL http://www.uni-muenster.de/Chemie.ac/lehre/dl-dpl/v-ac/sose/03/Seltene_Erden.pdf, 2006
- [55] Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Anorganische Chemie, 3., völlig überarbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1980
- [56] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Einleitung von Wasser mit Restbelastungen an Schadstoffen in oberirdische Gewässer und öffentliche Abwasseranlagen, Merkblatt Nr. 4.5/15, Stand 25.07.2005
- [57] Verfahren zur Aufbereitung von Abwässern aus der Bleiakkumulatorenherstellung, Czerny T., Rainer J., Varta Batterie, Patentanmeldung, EP 633227, vom 11.01.1995
- [58] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 39, Teil C1, S. 131-204, Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1976
- [59] Allmann, R.: Röntgenpulverdiffraktometrie, Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga, Köln, 1994

- [60] Vickery, R.,C.: Analytical Chemistry of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961
- [61] Das Vorkommen der Lanthanoide, URL <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/lanthan/vorkomm.htm>, 2006
- [62] Stoeppler, M.: Probenahme und Aufschluss, Basis der Spurenanalytik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994
- [63] Fachschaft Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Folien aus dem Seminar zum Qualitativen Praktikum, URL www.fs-chemie.uni-kiel.de , 2006
- [64] Bielański, A.: Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005
- [65] Minczewski, J., Marczenko, Z.: Chemia analityczna, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2004
- [66] Otto, R., Wojtalewicz, A.: Recycling von Seltenen Erden aus Lampenleuchtstoffen, Patentanmeldung, interne Aktenzeichen 2006P09443, 07.03.2006
- [67] Otto, R., Wojtalewicz, A.: Recycling von Seltenen Erden aus Lampenleuchtstoffen, Bericht DMC-SM 05/06, vom 31.05.2006
- [68] Greczmiel, M.: OSRAM Environmental Safety, München, Mitteilung vom 28.07.2006
- [69] Otto, R.: OSRAM Development Materials and Chemicals; Schwabmünchen, Mitteilung vom 01.08.2006

Anhang 1

Chemische Zusammensetzung der in Lampen meist eingesetzten Leuchtstoffe*

Tab. A 1.1: Zusammensetzung von Halophosphat

Zusammensetzung [Gew.-%]					
CaO	P₂O₅	MnO	Sb₂O₃	F	Cl
52,20 - 53,12	41,60 - 42,30	1,30 - 1,76	0,87 - 1,30	2,72 - 3,28	0,33 - 0,44

Tab. A 1.2: Zusammensetzung von Yttriumeuropiumoxid (YOE)

Zusammensetzung [Gew.-%]	
Y₂O₃	Eu₂O₃
93,30 - 95,80	4,20 - 6,70

Tab. A 1.3: Zusammensetzung von Bariummagnesiumaluminat (BAM)

Zusammensetzung [Gew.-%]			
Al₂O₃	BaO	MgO	Eu₂O₃
72,70 - 73,60	16,10 - 19,40	5,40 - 5,89	2,03 - 2,72

Tab. A 1.4: Zusammensetzung von Cermagnesiumaluminat (CAT)

Zusammensetzung [Gew.-%]			
Al₂O₃	Ce₂O₃	Tb₂O₃	MgO
75,20 - 75,90	10,34 - 11,93	7,63 - 9,14	4,57 - 4,84

Tab. A 1.5: Zusammensetzung von Lanthanphosphat (LAP)

Zusammensetzung [Gew.-%]			
La₂O₃	Ce₂O₃	Tb₂O₃	P₂O₃
34,40 - 45,40	9,80 - 22,80	9,60 - 13,30	27,90 - 28,90

* Zusammensetzungen der Leuchtstoffe schwanken je nach Hersteller

Anhang 2

Materialzusammensetzung der Entladungslampe

Tab. A 2.1: Komponente der Leuchtstofflampe

Baugruppe	Bauteile	Inhaltstoff	Gewichtsanteil* [Gew.-%]	
Kolben	Glas **	Natronkalkglas Alkalisilikatglas	94,90	93,30
Gestell	Teller	Alkalibleiglas Kaliumbariumsilikatglas	1,00	1,00
	Pumpstengel	Alkalibleiglas Kaliumbariumsilikatglas	0,40	0,30
	Stromzuführung	Eisen, Nickel	0,10	0,10
	Elektrodenwendel	Wolfram	0,003	0,006
	Elektrodenkappe	Stahlband	0,07	0,20
Sockel	Sockelhülse	Aluminium	0,40	0,70
	Sockelstifte	Messing (Kupfer, Zink)	0,60	0,50
	Sockelkitt	Phenolharz/Kalkspat	0,50	1,10
	Sockelplättchen	Hartpapier	0,20	0,40
Beschichtung	Leuchtstoff	Halophosphat / Dreibandenleuchtstoffe	1,80	2,20
Füllgas	Gas	Quecksilber	0,003	0,003

* Schwellenwert 0,1 Gewichtsprozent vom Gesamtprodukt, mittlerer Wert

** Glastypen variieren je nach Lampentyp und Hersteller, die Glassorten sind im Anhang 3 aufgeführt

Tab. A 2.2: Komponente der Kompaktleuchtstofflampe

Baugruppe	Bauteile	Inhaltstoff	Gewichtsanteil* [Gew.-%]
Kolben	Glas**	Alkalisilikatglas	69,70
Gestell	Tellerrohr	Kaliumbariumsilikatglas	0,20
	Pumpstängel	Alkalisilikatglas	1,50
	Stromzuführung	Eisen, Nickel	0,05
	Elektrodenwendel	Wolfram	0,006
	Glasperle	Sinterglas	0,10
	Fe-Pille mit Hg	Eisen, Quecksilber	0,02
	Amalgampartnerkugel	Wismut	0,10
Sockel	Silikonkitt	Silikon	3,60
	Gehäuse	PBTP	21,30
	Crimpstücke	Messing (Kupfer, Zink)	0,50
	Glimmzünder	Natronkalkglas, bi-Metall und Stromzuführung (Eisen, Nickel)	1,70
	Kontaktplättchen	Zink, Blei	0,20
Beschichtung	Leuchtstoff	Dreibandenleuchtstoff	0,30
Elektronische Bauteile	Kondensatoren, Dioden, Spulen, Trafo		0,8

Anhang 3

Zusammensetzungsbereiche der im Lampenbau hauptsächlich verwendeten Gläser

Tab. A 3.1: Zusammensetzungen der im Lampenbau verwendeten Glassorten

Glassorte	Gehalt [Gew.-%]	
	> 10%	2% < x < 10%
Alkalisilikatglas	SiO ₂ , K ₂ O	Na ₂ O ₃ , BaO, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Natronkalkglas	SiO ₂ , Na ₂ O	CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , K ₂ O
Borosilikatglas	SiO ₂ , B ₂ O ₃	Na ₂ O, K ₂ O, Al ₂ O ₃ , (PbO)
Alumoborosilikatglas	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃ , CaO, MgO
Natronkalksilikatglas	SiO ₂	Na ₂ O, CaO, K ₂ O, MgO
Bleiglas	SiO ₂ , PbO (> 5%)	Na ₂ O, K ₂ O
Bariumhaltiges Weichglas	SiO ₂	BaO, Na ₂ O, K ₂ O

Tab. A 3.2: Zusammensetzung des im Leuchtstofflampenkolbenbau verwendeten Natronkalkglases*

Zusammensetzung (Gew.-%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
71-73	1-2,4	2,6-3,8	4,2-6,6	0-2	14-17	0,2-1,6

* Langer A., Glastechnologie, Taschenbau der Lampentechnik, OSRAM GmbH, Berlin, München, 1987

Anhang 4

Typische Gehaltsanalyse der Feingüter von Kapp-Trenn- und Shredder-Materialien

Tab. A 4.1: Typische Gehaltsanalyse der Feingüter von Kapp-Trenn- und Shredder-Materialien

Element	Kapp-Trenn-Material			Shredder-Material		
	Maschenweite					
	125µm	45µm	32µm	125µm	45µm	32µm
	Gehalt [Gew.-%]					
Al	0,53	0,80	2,87	1,69	1,60	3,27
B	0,06	0,08	0,79	0,34	0,35	0,82
Ba	0,53	0,86	2,95	13,61	10,25	26,77
C	0,00	0,00	1,67	0,00	0,00	0,53
Ca	10,54	15,17	21,93	13,22	13,00	20,78
Cd	0,01	0,03	0,06	0,03	0,03	0,05
Ce	0,11	0,09	0,47	0,11	0,06	0,19
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Cu	0,04	0,05	0,02	0,09	0,14	0,04
Eu	0,14	0,13	1,05	0,19	0,11	0,46
Fe	0,17	0,37	0,72	0,24	0,43	0,18
Gd	0,20	0,20	1,43	0,19	0,10	0,48
Hg*	44	44	61	1117	127	138
K	0,08	0,09	0,11	0,07	0,08	0,06
La	0,32		0,56	0,15		0,63
Mg	0,27	0,31	0,88	0,19	0,17	0,38
Mn	0,21	0,42	1,89	0,40	0,37	0,81
Mo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,82	0,80	0,96	0,51	0,81	0,30
Ni	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
P	3,22	6,64	22,31	6,70	6,02	13,74
Pb	0,02	0,03	0,05	0,21	0,17	0,41
S	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,04
Sb	0,09	0,20	0,74	0,20	0,18	0,43
Si	79,10	69,28	14,00	55,85	61,79	17,28
Sr	1,03	1,83	5,65	2,75	2,35	5,18
Tb	0,05	0,04	0,25	0,07	0,04	0,13
W	0,07	0,13	0,65	0,11	0,15	0,05
Y	2,63	2,29	17,02	3,09	1,63	7,48
Zn	0,08	0,14	0,85	0,11	0,16	0,14

* Quecksilbergehalt in µg/g

Anhang 5

REM-Aufnahmen der jeweiligen Kornklassen

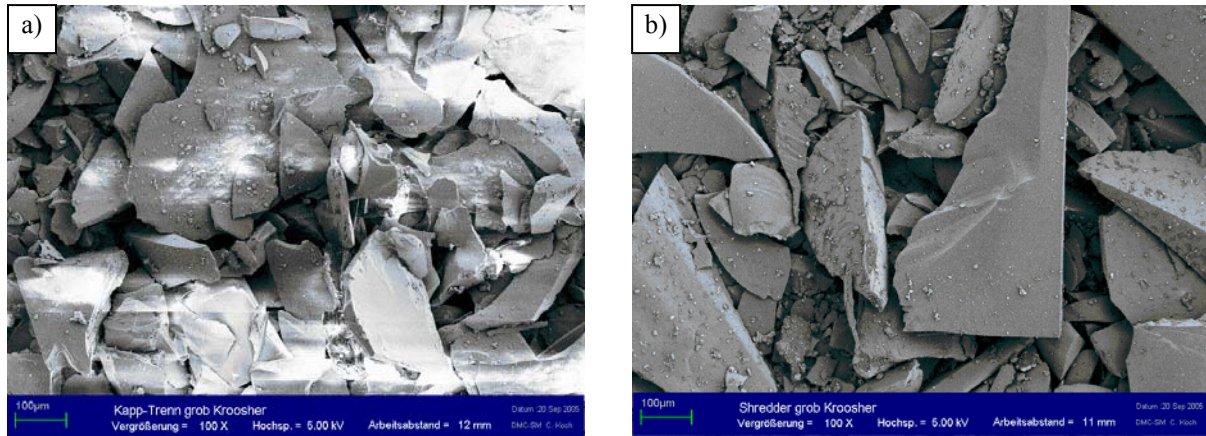


Abb. A 5.1: REM-Aufnahmen von mit 25 µm abgesiebttem Grobput a) Kapp-Trenn-, b) Shredder-Material (beide Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung)

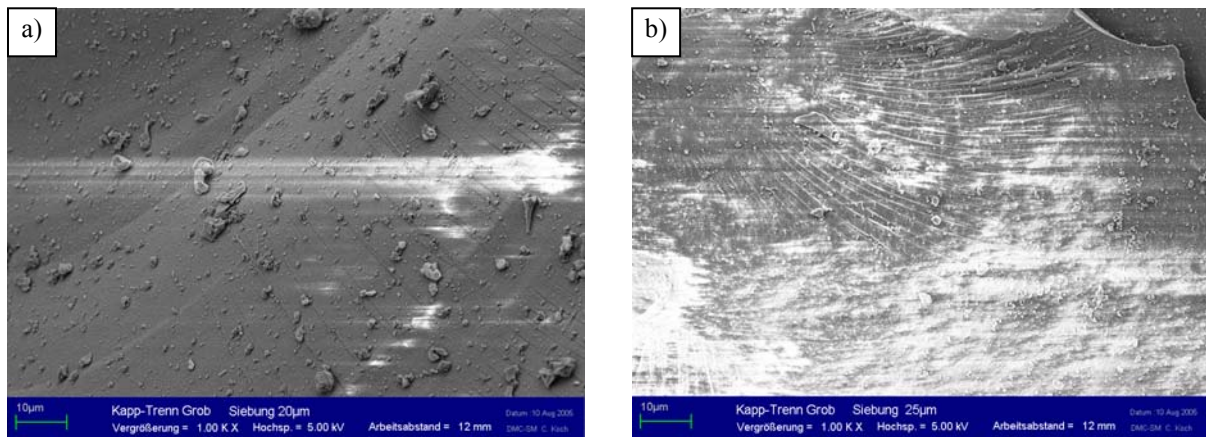


Abb. A 5.2: REM-Aufnahmen vom Grobput des Kapp-Trenn-Materials, a) Siebung mit 20µm, b) Siebung mit 25 µm (beide Aufnahmen in 1000-facher Vergrößerung)

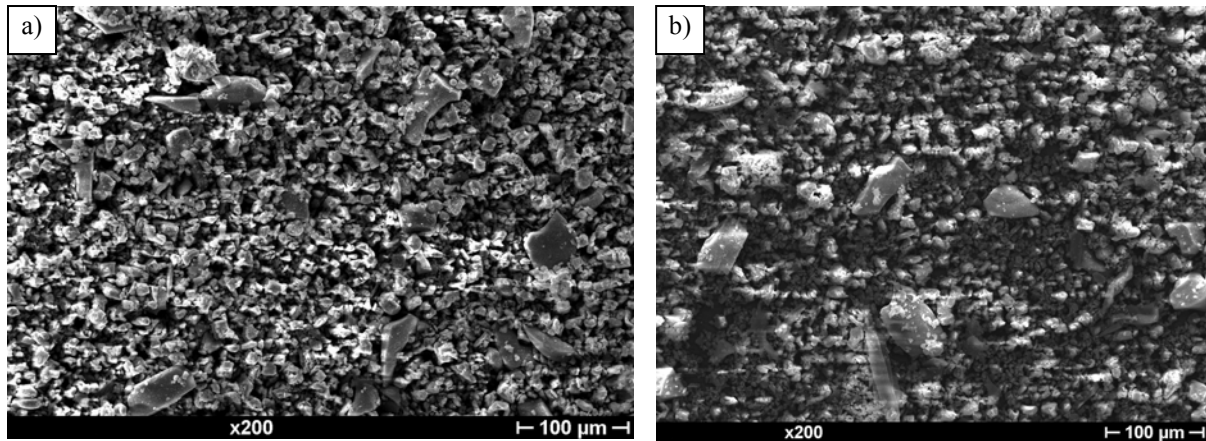


Abb. A 5.3: REM-Aufnahmen von mit dem Drahtgewebe 32 µm gesiebttem Kapp-Trenn-Feingut (beide Aufnahmen in 200-facher Vergrößerung)

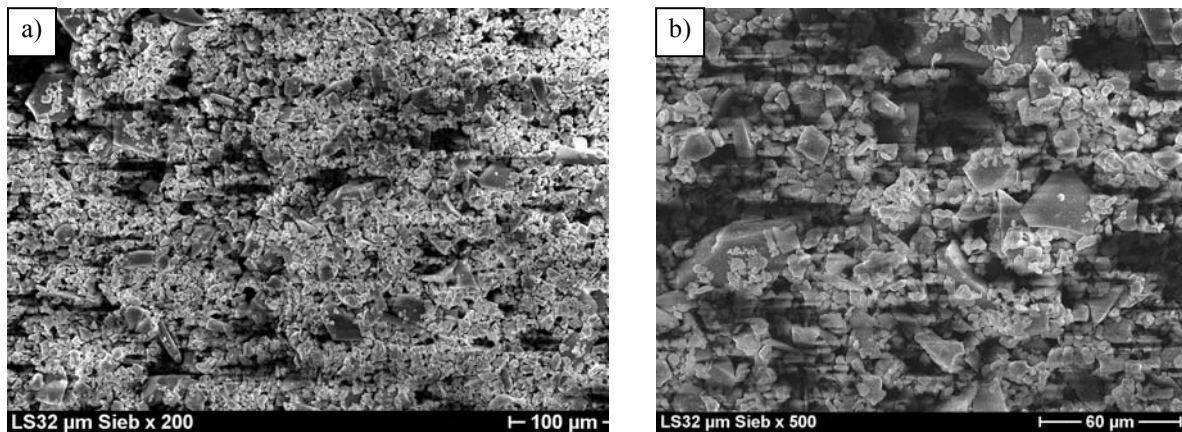


Abb. A 5.4: REM-Aufnahmen von mit Drahtgewebe 32 µm gesiebttem Shredder Feingut
a) 200-fache Vergrößerung, b) 500-fache Vergrößerung.

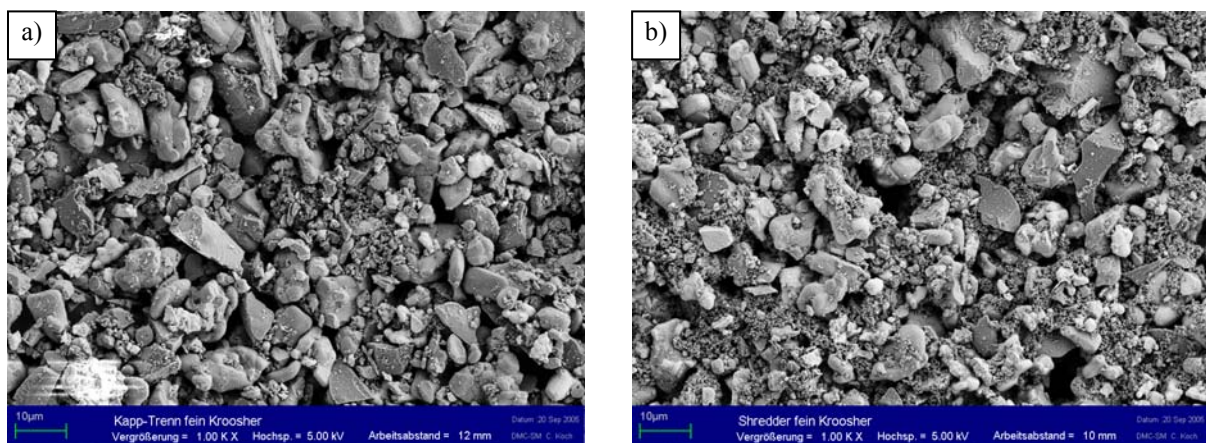


Abb. A 5.5: REM-Aufnahmen von mit 25 µm gesiebttem Feingut a) Kapp-Trenn-Material, b) Shredder-Material (beide Aufnahmen in 1000-facher Vergrößerung)

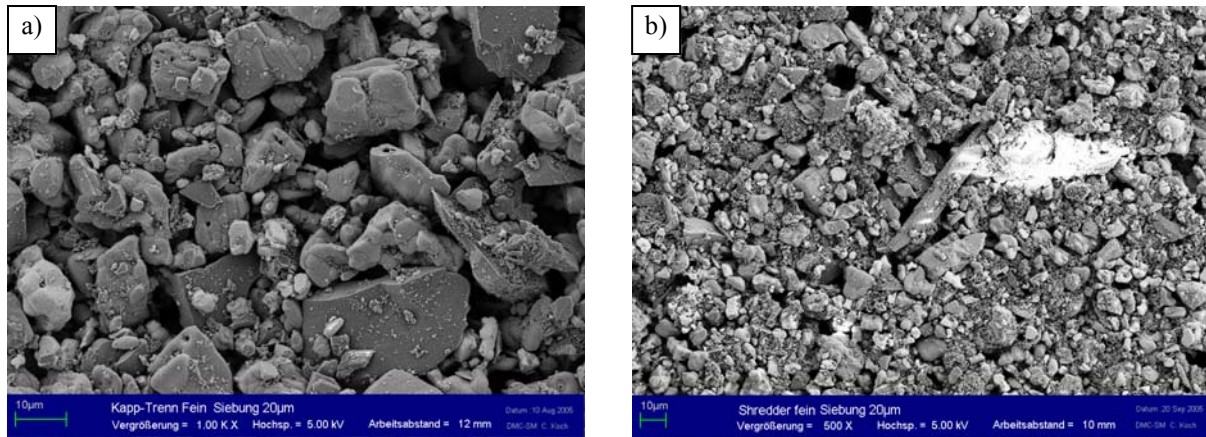


Abb. A 5.6: REM-Aufnahmen von mit 20 µm gesiebttem Feingut a) Kapp-Trenn-Material (1000-fache Vergrößerung), b) Shredder-Material (500-fache Vergrößerung).

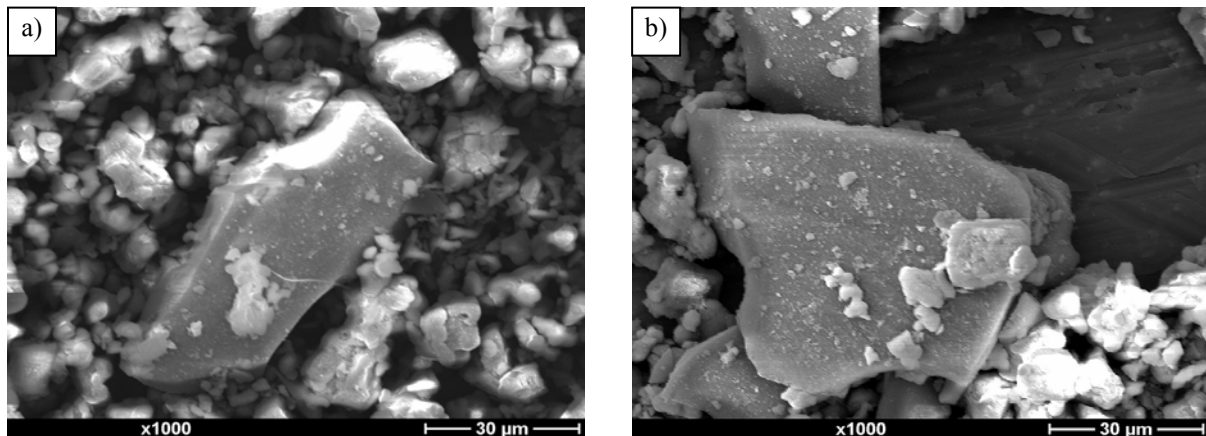


Abb. A 5.7: REM-Aufnahmen vom Verunreinigungsanteil im mit 32 µm gesiebten Kapp-Trenn-Feingut a) Drahtsiebgewebe, b) Nylonsiebgewebe (beide Aufnahmen in 1000-facher Vergrößerung)

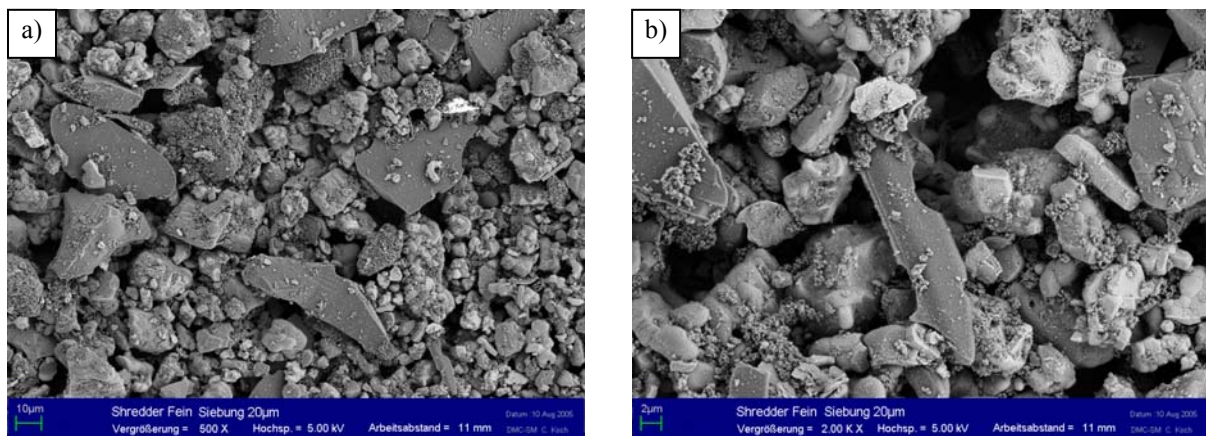


Abb. A 5.8: REM-Aufnahmen vom Verunreinigungsanteil im mit 20 µm gesiebten Shredder-Feingut a) 500-fache Vergrößerung, b) 2000-fache Vergrößerung

Anhang 6

Röntgendiffraktogramme der Primärleuchtstoffe

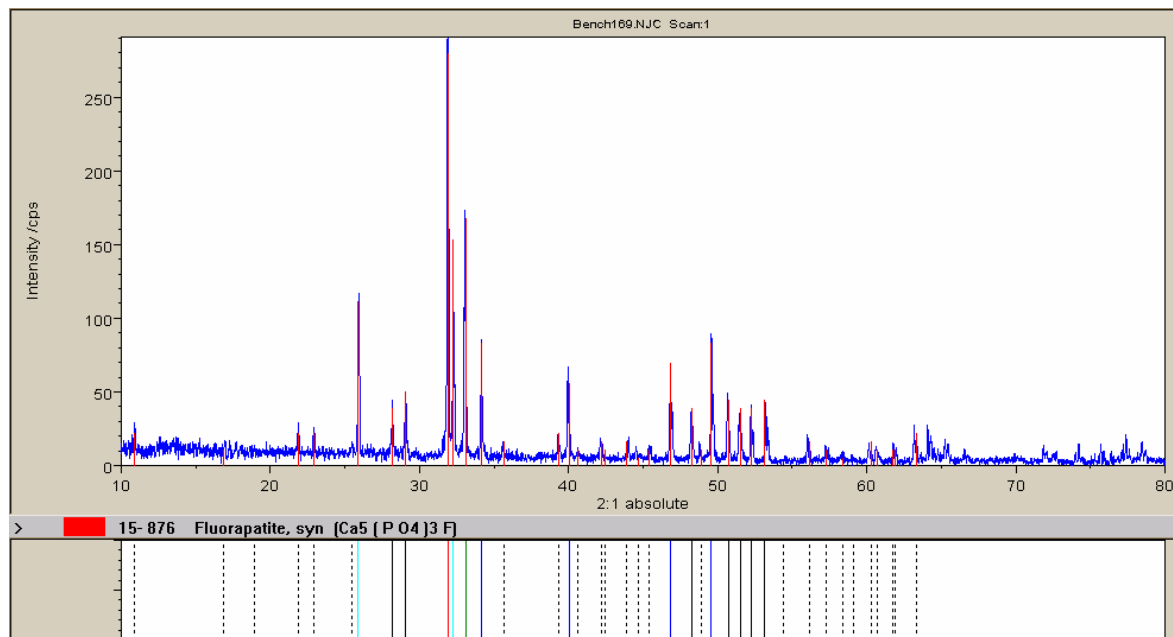


Abb. A 6.1: Röntgendiffraktogramm einer Halophosphat-Leuchtstoffprobe

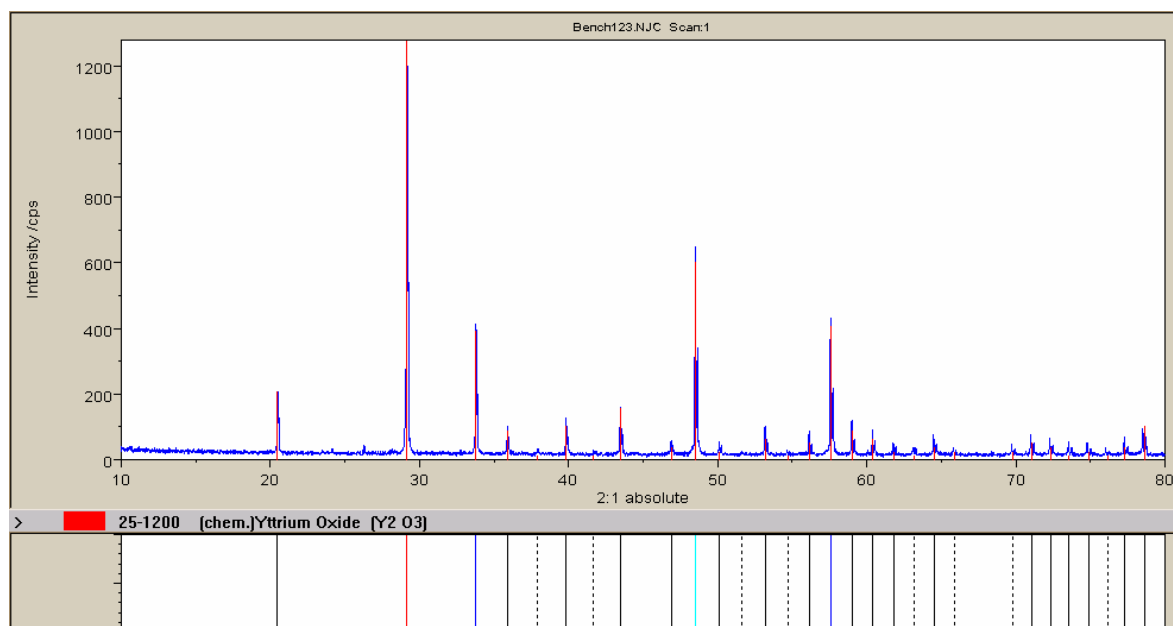


Abb. A 6.2: Röntgendiffraktogramm einer Yttriumeuropium-Leuchtstoffprobe

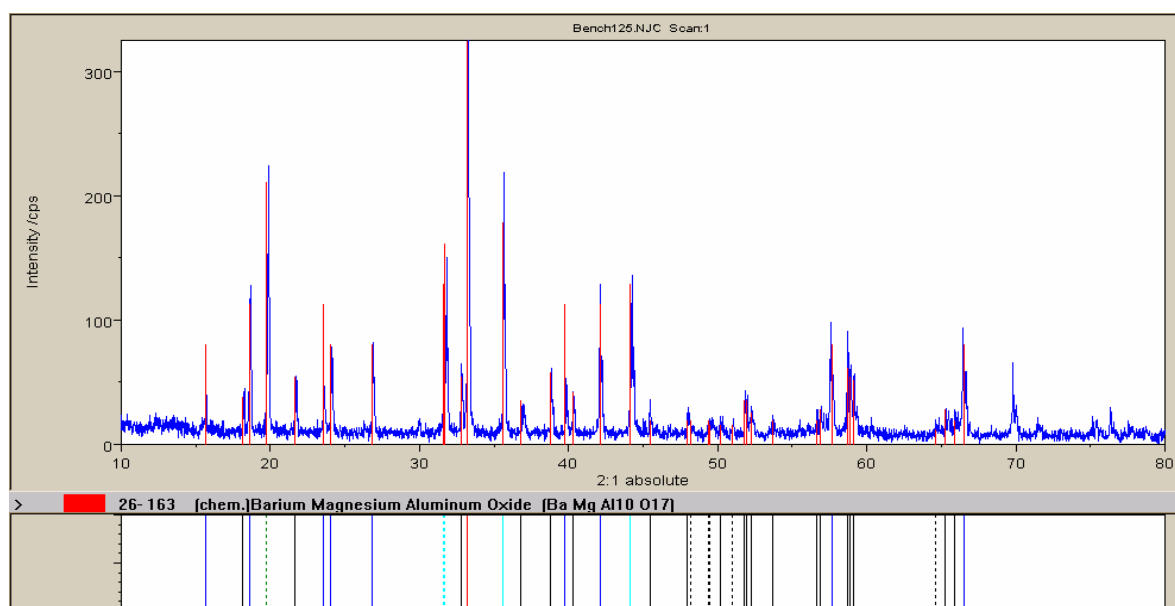


Abb. A 6.3: Röntgendiffraktogramm einer Bariummagnesiumaluminat-Leuchtstoffprobe

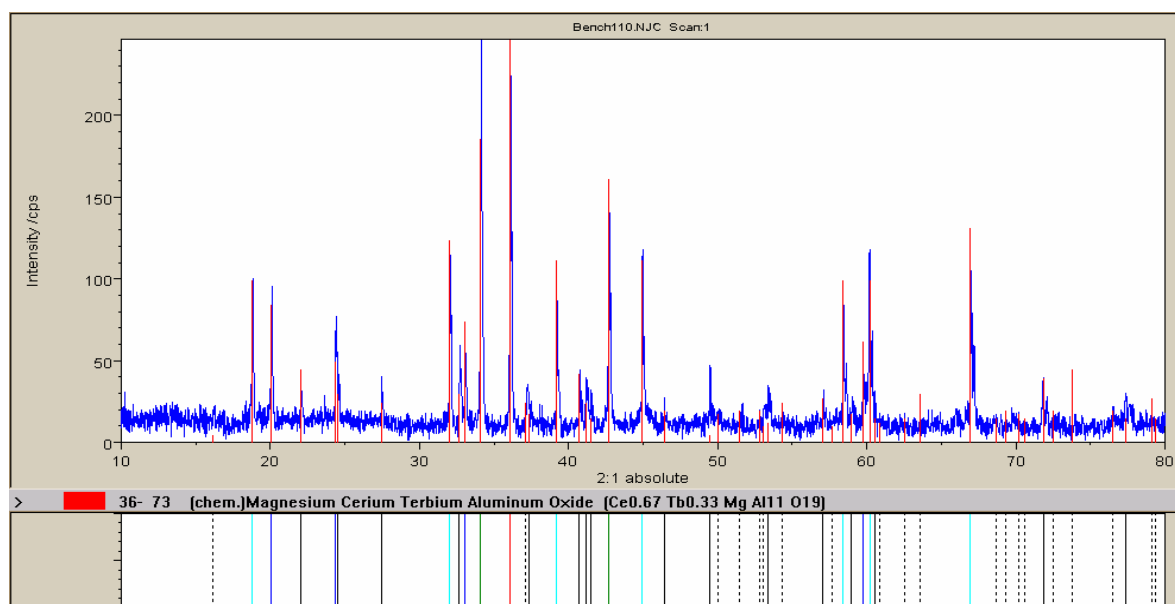


Abb. A 6.4: Röntgendiffraktogramm einer Cermagnesiumaluminat-Leuchtstoffprobe

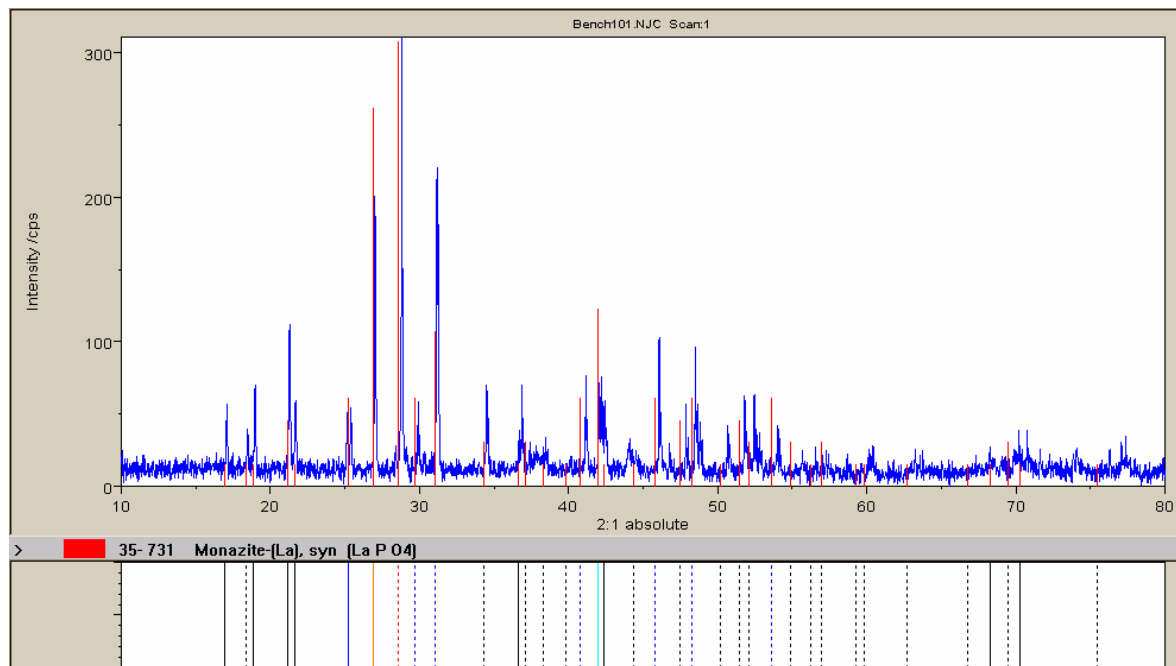


Abb. A 6.5: Röntgendiffraktogramm einer Lanthanphosphat-Leuchtstoffprobe

Anhang 7

Vorkommen der Seltenen Erden

Tab. A 7.1: Typische Selten-Erd-Gehalte in synthetischen SE-Konzentraten in Abhängigkeit vom Aufbereitungsprozess

SE-Oxide	Gehalt an einzelnen Seltenen Erden [Gew.-%]			
	HCl-Laugung	KOH-Aufschluss der Rückstände der HCl-Laugung	H ₂ SO ₄ -Laugung	KOH-Aufschluss der Rückstände der H ₂ SO ₄ -Laugung
La ₂ O ₃	0	22,25	0	4,70
CeO ₂	1,17	36,75	2,50	6,96
Eu ₂ O ₃	4,15	3,00	5,42	5,04
Gd ₂ O ₃	5,30	1,50	7,8	4,69
Tb ₄ O ₇	1,84	19,25	1,56	3,13
Y ₂ O ₃	87,56	17,25	82,72	75,48

Tab. A 7.2: Typische Verteilung der Seltenen Erden in natürlichen Erzen

SE-Oxide	Gehalt an einzelnen Seltenen Erden [Gew.-%]			
	Monazit	Xenotim	Bastnäsit	Ionenaustauschertone
La ₂ O ₃	23,00	-	32,00	26,50
CeO ₂	46,50	-	49,50	2,40
Pr ₆ O ₁₁	5,10	-	4,20	6,00
Nd ₂ O ₃	18,40	-	13,0	20,00
Sm ₂ O ₃	2,30	1,20	0,80	4,00
Eu ₂ O ₃	0,07	0,01	0,11	0,80
Gd ₂ O ₃	1,70	3,60	0,15	4,00
Tb ₄ O ₇	0,16	1,00	0,30	0,70
Dy ₂ O ₃	0,52	7,50	-	3,50
Ho ₂ O ₃	0,09	2,00	-	0,80
Er ₂ O ₃	0,13	6,20	-	1,80
Tm ₂ O ₃	0,013	1,27	-	0,30
Yb ₂ O ₃	0,061	6,00	-	1,20
Lu ₂ O ₃	0,006	0,63	-	0,10
Y ₂ O ₃	2,00	60,00	0,10	22,00
ThO ₂	10,00	-	0,50	-

Tab. A 7.3: Gehalt der im Alt-Leuchtstoff vorkommenden Seltenen Erden in natürlichen Erzen (Werte aus der Tabelle A 7.2 entnommen und auf 100 % normiert)

SE-Oxide	Gehalt an einzelnen Seltenen Erden [Gew.-%]			
	Monazit	Xenotim	Bastnäsit	Ionenaustauschertone
La ₂ O ₃	31,32	0,00	39,09	49,99
CeO ₂	63,33	0,00	60,47	4,26
Eu ₂ O ₃	0,10	0,02	0,13	1,42
Gd ₂ O ₃	2,32	5,57	0,18	7,09
Tb ₄ O ₇	0,22	1,55	0,00	1,24
Y ₂ O ₃	2,72	92,86	0,12	39,01

Tab. A 7.4: Marktpreise der einzelnen SE-Oxide (per Ende Juli 2006) [\$/kg]

SE-Oxide	La ₂ O ₃	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
Marktpreis [\$/kg]	5,50	3,00	310,00	7,45	440,00	5,50

Tab. A 7.5: Verkaufserlöse von natürlichen Erzen, Ermittlungsbasis sind die in Tabelle 7.3 zusammengestellten SE-Gehalte

SE-Oxide	Wert der entsprechenden SE-Oxide aus der Tabelle A 7.3 [\$/kg]			
	Monazit	Xenotim	Bastnäsit	Ionenaustauschertone
La ₂ O ₃	1,72	0,00	2,15	2,58
CeO ₂	1,90	0,00	1,81	0,13
Eu ₂ O ₃	0,30	0,05	0,42	4,40
Gd ₂ O ₃	0,17	0,42	0,01	0,53
Tb ₄ O ₇	0,96	6,81	0,00	5,46
Y ₂ O ₃	0,15	5,11	0,01	2,15
Marktwert [\$/kg]	5,20	12,38	4,40	15,24

Tab. A 7.6: Verkaufserlöse von den mit verschiedenen Prozessen erzeugten synthetischen Konzentraten, Ermittlungsbasis sind die in Tabelle 7.1 zusammengestellten SE-Gehalte

SE-Oxide	Wert der entsprechenden SE-Oxide aus der Tabelle A 7.1 [\$/kg]			
	HCl-Laugung	KOH-Aufschluss der Rückstände der HCl-Laugung	H ₂ SO ₄ -Laugung	KOH-Aufschluss der Rückstände der H ₂ SO ₄ -Laugung
La ₂ O ₃	0,0	1,22	0,00	0,26
CeO ₂	0,03	1,10	0,08	0,21
Eu ₂ O ₃	12,87	9,30	16,80	15,62
Gd ₂ O ₃	0,39	0,11	0,58	0,35
Tb ₄ O ₇	8,10	84,70	6,86	13,77
Y ₂ O ₃	4,82	0,95	4,55	4,15
Marktwert [\$/kg]	26,21	97,39	28,87	34,36

Lebenslauf

Persönliche Daten

Agnieszka Wojtalewicz–Kasprzak
am 12.10.1976 in Pszczyna (Polen) geboren

Ausbildung

1983 - 1991	Grundschule Goczalkowice
1991 - 1995	Bolesław-Chrobry-Lyzeum Pszczyna
1995 - 1999	Studium des Umweltingenieurwesens im Institut für Montane Geodäsie und Umweltingenieurwesen an der Berg- und Hüttenakademie Krakau
1998 - 1999	Studentische Hilfskraft im Lehrstuhl für Biotechnologie
Juli 1998	Donau Delta Network for Environmental Assessment and Remediation (NEAR), Summer School, Management of deltas, focus on the Danube Delta
1999 – 2000	Studium an der Technischen Universität Clausthal im Rahmen des Erasmus-Sokrates-Programms
März 2000	Deutsche Sprachprüfung für den Hochschulzugang ausländischer Studenten
2000 - 2001	Diplomarbeit: „Aufbereitung und Wiederverwendung von Altglas und Autoscheiben“ Prädikat des Diploms „sehr gut“
2002 - 2003	Forschungsstipendium im Glaswerk Augsburg Osram GmbH im Rahmen des gemeinsamen Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und der Nowicki–Stiftung
2003 - 2004	Werkstudentin, Osram GmbH, Deutschland
2004 - 2006	Doktorandin, Osram GmbH, Abteilung Development Materials and Chemicals, Schwabmünchen

seit 2003 verheiratet, 1 Kind, geb. 2007